



TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
Fakulta mechatroniky, informatiky
a mezioborových studií



PLAZMOVÉ MODIFIKACE NÁSTROJŮ PRO ZPRACOVÁNÍ KOMPOZITŮ

Bakalářská práce

Studijní program: B3942 – Nanotechnologie
Studijní obor: 3942R002 – Nanomateriály

Autor práce: **Marek Mach**
Vedoucí práce: prof. Ing. Petr Louda, CSc.





TECHNICAL UNIVERSITY OF LIBEREC
Faculty of Mechatronics, Informatics
and Interdisciplinary Studies ■

PLASMA MODIFICATIONS OF TOOLS FOR COMPOSITES PROCESSING

Bachelor thesis

Study programme: B3942 – Nanotechnology
Study branch: 3942R002 – Nanomaterials

Author: **Marek Mach**
Supervisor: prof. Ing. Petr Louda, CSc.



ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Marek Mach**
Osobní číslo: **M12000095**
Studijní program: **B3942 Nanotechnologie**
Studijní obor: **Nanomateriály**
Název tématu: **Plazmové modifikace nástrojů pro zpracování kompozitů**
Zadávající katedra: **Katedra materiálů**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Zpracujte rešerši v oblasti povrchových úprav nástrojů pro zpracování kompozitů.
2. Navrhněte vhodné plazmaticky vytvořené vrstvy a realizujte jejich depozici na zkušební vzorky.
3. Vyhodnoťte geometrii povrchu, tloušťku a tvrdost vrstev.
4. Proveďte hodnocení tribologických vlastností.
5. Diskutujte výsledky a vyvoďte závěry.

Rozsah grafických prací: grafické práce dle potřeby dokumentace

Rozsah pracovní zprávy: 25 - 40 stran

Forma zpracování bakalářské práce: tištěná

Seznam odborné literatury:

1. CALLISTER, William D. Materials science and engineering: an introduction. 7th ed. New York: John Wiley, c2007, xxv, 721, A41, G14, S5, I22 p. ISBN 978-047-1736-967
2. BOXMAN, R, David M SANDERS a Philip J MARTIN. Handbook of vacuum arc science and technology: fundamentals and applications. Park Ridge, N.J., U.S.A.: Noyes Publications, c1995, xxxi, 742 p. ISBN 08-155-1375-5.
3. MARTIN, Edited by Peter M. Handbook of deposition technologies for films and coatings: science, applications and technology. 3rd ed. Norwich, N.Y: William Andrew, 2009. ISBN 978-081-5520-313.
4. PRELAS, Mark Antonio. Diamond based composites: and related materials. Boston: Kluwer Academic Publishers, c1997, xii, 386 p. ISBN 07-923-4667-X

Vedoucí bakalářské práce: prof. Ing. Petr Louda, CSc.

Katedra materiálů


Konzultant bakalářské práce: Ing. Totka Bakalová, Ph.D.

Katedra materiálů


Ostatní konzultanti: Ing. Lukáš Voleský

Datum zadání bakalářské práce: 18. října 2014

Termín odevzdání bakalářské práce: 15. května 2015


prof. Ing. Václav Kopecký, CSc.
děkan




prof. Ing. Petr Louda, CSc.
vedoucí katedry

V Liberci dne 18. října 2014

Prohlášení

Byl jsem seznámen s tím, že na mou bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé bakalářské práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li bakalářskou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Bakalářskou práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé bakalářské práce a konzultantem.

Současně čestně prohlašuji, že tištěná verze práce se shoduje s elektronickou verzí, vloženou do IS STAG.

Datum:

Podpis:

Poděkování

Děkuji za možnost vypracování bakalářské práce v *Ústavu pro nanomateriály, pokročilé technologie a inovace*.

Chtěl bych vyjádřit poděkování lidem, bez kterých by tuto práci nebylo možné dokončit. Mé díky patří vedoucímu práce, prof. Ing. Petru Loudovi, CSc. za cenné rady a připomínky, Ing. Totce Bakalové, PhD. a Ing. Lukáši Voleskému za vstřícnost a pomoc při kompletování experimentální části práce.

Dále bych také chtěl poděkovat svým přátelům, nejvíce skupině známé jako Galaktická pětka. A v neposlední řadě své rodině za psychickou a materiální podporu po celou dobu studia.

Děkuji.

Abstrakt

Tato bakalářská práce se zabývá plazmatickými modifikacemi nástrojů pro zpracování kompozitů. Rozebírá problematiku tvorby tenkých vrstev a jejich charakterizace. V teoretické části je nastíněna problematika kompozitních materiálů. Byly popsány nástrojové materiály, dále různé metody přípravy tenkých vrstev, poté byly formulovány teoretické podklady pro vybrané metody charakterizace vrstev využitých v části experimentální.

Experimentální část popisuje metody přípravy vzorků, postup depozice DLC vrstev pomocí technologie RF PACVD/MS a výsledky z vybraných metod charakterizace vrstev. Byla provedena komparace tří metod stanovujících tloušťku vrstev (mechanický profilometr, EM řezu vzorku, kalotest). Dále bylo stanoveno chemické složení vzorků metodou EDX. Vyhodnoceno bylo adhezní chování metodou Scratch test. Byla určena tvrdost a tribologické vlastnosti vrstev.

V této práci byla potvrzena vhodnost využití tenkých vrstev pro modifikaci povrchů nástrojových materiálů a tím zlepšení jejich vlastností. V této práci bylo dosaženo např. velmi dobrého koeficientu tření.

Klíčová slova:

Kompozity, nástrojové materiály, tenké vrstvy DLC, RF PACVD/MS, vlastnosti tenkých vrstev, tribologie.

Abstract

This bachelor thesis deals with plasma modifications of tools for composites processing. The issue of thin layer coatings deposition and their characterization were analyzed. In the theoretical part the issue of composite materials was delineated. Tool materials and different thin layer coating methods were described, then theoretical basis of selected methods for characterization of coatings used in experimental part were formulated.

The experimental part describes the methods of specimen preparation, then the process of DLC coating deposition via RF PACVD/MS technology, furthermore the results from selected methods of coatings characterization. The comparison of three methods determining the thickness of the coating (mechanical profilometer, EM of specimen incision, calotest) was performed. Then the chemical composition of specimen was specified via EDX method. Adhesive behavior was assessed using Scratch test. Furthermore the hardness and tribological properties were determined.

In this work utilization of thin layer coatings for tool material's surfaces for their properties improvement was confirmed. For example in this work we achieved very good coefficient of friction.

Keywords:

Composites, tool materials, thin layer DLC coatings, RF PACVD/MS, thin layer coatings properties, tribology.

Obsah

Obsah.....	9
Úvod	16
TEORETICKÁ ČÁST.....	17
1 Kompozitní materiály	17
2 Materiály pro řezné nástroje	20
2.1 Slinuté karbidy.....	21
2.2 Rychlořezné oceli	22
3 Tenké vrstvy.....	24
3.1 Metody tvoření tenkých vrstev	25
3.1.1 Metody chemické	25
3.1.2 Metody fyzikální	27
3.2 Příklady tenkých vrstev	32
3.2.1 DLC vrstvy	32
3.2.2 CrCN vrstvy	32
4 Vybrané metody charakterizace vrstev	33
4.1 Tloušťka vrstvy.....	33
4.2 Struktura a složení vrstvy, topografie povrchu.....	34
4.2.1 Rastrovací elektronová mikroskopie	35
4.2.2 Mikroskopie atomárních sil.....	35
4.2.3 Energiově disperzní spektroskopie.....	36
4.3 Mikrotvrdost	37
4.4 Adhezivně – kohezivní chování.....	40
4.4.1 Vrypová metoda	41
4.4.2 Vtisková metoda.....	42
4.5 Tribologie	42

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	44
5 Materiál	44
6 Příprava vzorků	46
7 Parametry depozice	47
8 Vyhodnocení vlastností vrstev	49
8.1 Tloušťka a chemické složení vrstvy	49
8.2 Topografie povrchu vrstev	54
8.3 Adheze vrstev	56
8.4 Tvrdost vrstev	58
8.5 Tribologie	60
9 Diskuze výsledků	66
Závěr	71
Seznam použité literatury	72

Seznam obrázků

Obr. 1.1 Diagram výskytu kompozitů mezi technickými materiály [1].....	17
Obr. 1.2 Diagram dalšího dělení kompozitů – vláknenných, částicových [2]	18
Obr. 2.1 Přehled nástrojových materiálů [6]	20
Obr. 3.1 Vlastnosti komplexu vrstva - substrát [8]	24
Obr. 3.2 Rozdíl PVD a CVD metod [8]	25
Obr. 3.3 Schéma a parametry PECVD [12]	27
Obr. 3.4 Schéma magnetronového naprašování [17]	31
Obr. 4.1 Příčný výbrus pod malým úhlem, převzato a upraveno [15]	33
Obr. 4.2 a - Schéma metody kalotest, b - určení tloušťky [25]	34
Obr. 4.3 Schéma rastrovacího elektronového mikroskopu [24].....	35
Obr. 4.4 Schéma mikroskopu atomárních sil, převzato a upraveno [28]	36
Obr. 4.5 Princip vzniku charakteristického RTG záření[30].....	37
Obr. 4.6 Tvary indenterů: a - Vickers, b - Berkovich, c - Knoop [25].....	37
Obr. 4.7 Tvrdost podle Brinella [32]	39
Obr. 4.8 Tvrdost podle Vickerse [32].....	39
Obr. 4.9 Zkouška tvrdosti podle Rockwella – HRB, HRC [33].....	40
Obr. 4.10 Princip vrypové metody (Scratch test) [35]	41
Obr. 4.11 Tabulka pro hodnocení adhezivního chování [38].....	42
Obr. 4.12 Princip metody Pin-on-disc, převzato a upraveno [25].....	43
Obr. 5.1 Ukázky substrátů, zleva SK, 19552, 19830(HSS)	44
Obr. 6.1 Automatická leštička Struers Tegramin - 25.....	46
Obr. 7.1 Depoziční komora RF PACVD/MS, na obrázku vlevo	47
Obr. 8.1 Mechanický profilometr DektakXT firmy Bruker	49
Obr. 8.2 Tloušťka vrstvy určená pomocí SEM, vzorek HSS_3, {naměřené hodnoty 1300; 143 nm}	51
Obr. 8.3 Tloušťka vrstvy určená metodou kalotest, vzorek HSS_4, {naměřené hodnoty 226,26; 165,1; 142,3 μm }	52
Obr. 8.4 Elektronový mikroskop CARL ZEISS Ultra Plus s detektorem Oxford Instruments X-Max 20.....	53
Obr. 8.5 Spektrum EDX odpovídající složení vzorku HSS_2	53
Obr. 8.6 Koncentrační průběh prvků pro liniovou analýzu (SEM), pro řez vzorku HSS_2.....	54

Obr. 8.7 Mikroskop atomárních sil Nanowizard III od firmy JPK Instruments ...	54
Obr. 8.8 Příklady 3D povrchů vrstev A) HSS_2, B) HSS_4.....	55
Obr. 8.9 Scratch tester UMT-1 od firmy Bruker	56
Obr. 8.10 Výstup Scratch testu s vyhodnocením, pro vzorek HSS_4.....	57
Obr. 8.11 Micro/Nanohardness Indentation tester of firmy CSM Instruments.....	58
Obr. 8.12 Zatěžovací křivka při stanovení tvrdosti, pro HSS_2	59
Obr. 8.13 CETR-Universal Materials Tester od firmy Bruker.....	60
Obr. 8.14 Opotřebenění ocelových kuliček (V = objem kulového vrchlíku).....	61
Obr. 8.15 Závislost koeficientu tření na dráze kuličky pro všechny vzorky s ocelovou kuličkou s porovnáním COF mezi nepovlak. materiály a kuličkou	62
Obr. 8.16 Závislost koeficientu tření na dráze kuličky pro všechny vzorky s ocelovou kuličkou	62
Obr. 8.17 Závislost koeficientu tření na dráze kuličky pro všechny vzorky s kuličkou z plexiskla.....	62
Obr. 8.18 Opotřebenění vrstev disků – A)HSS_1, B)HSS_2, C)HSS_3, D)19552_1, E)19552_2, F)19552_3.....	63
Obr. 8.19 Opotřebenění kuličky – A) ocel při optickém zvětšení 200x, B) plexisklo při optickém zvětšení 100x, C) ocel při testu v procesní kapalině (PK Hocut 795B) při optickém zvětšení 200x, D) plexisklo při testu v procesní kapalině (PK Hocut 795B) v procesní kapalině při optickém zvětšení 100x, pro vzorek HSS_4	64
Obr. 8.20 Závislost koeficientu tření na dráze kuličky pro testy se vzorkem HSS_4	65

Seznam tabulek

Tab. 2.1 Rozdělení slinutých karbidů, převzato a upraveno [7].....	22
Tab. 2.2 Rozdělení, složení a aplikace nástrojových ocelí, převzato a upraveno [6]	23
Tab. 5.1 Chemické složení HSS (ČSN 19 830), převzato a upraveno [41]	44
Tab. 5.2 Chemické složení HSS určené pomocí SEM	45
Tab. 5.3 Chemické složení ČSN 19 552, převzato a upraveno [43]	45
Tab. 5.4 Chemické složení ČSN 19 552 určené pomocí SEM.....	45
Tab. 5.5 Chemické složení slinutého karbidu	45
Tab. 7.1 Parametry leptání v argonové plasmě	47
Tab. 7.2 Parametry tvorby TiC gradientu.....	48
Tab. 7.3 Depoziční parametry nanášených DLC vrstev	48
Tab. 8.1 Tloušťka vrstev určená mechanickým profilometrem	50
Tab. 8.2 Tloušťka vrstvy určená SEM	50
Tab. 8.3 Tloušťka vrstvy určená metodou kalotest	50
Tab. 8.4 Složení vzorku určené metodou EDX, odpovídající vzorku HSS_2	52
Tab. 8.5 Naměřené hodnoty drsností v nanometrech, šedá barva značí povlakované vzorky	56
Tab. 8.6 Hodnoty kritických sil určených Scratch testem.....	58
Tab. 8.7 Naměřené hodnoty nano/mikrotvrdoměrem, šedá barva značí povlakované vzorky	59
Tab. 8.8 Výsledky tribologických zkoušek	61
Tab. 8.9 Tribologické testy vzorku HSS_4	64
Tab. 9.1 Tabulka měření tloušťky vrstev různými metodami s hodnotami v nanometrech, odchylka brána vůči metodě SEM, x značí neměřené, tedy neporovnatelné vzorky	66
Tab. 9.2 Ekonomická kalkulace vyhodnocení tloušťky různými metodami, vyhodnoceno s Ing. Lukášem Voleským	67
Tab. 9.3 Tabulka souhrnných hodnot vybraných testů, kde šedou barvou jsou vyznačeny povlakované vzorky	68

Seznam použitých zkratk

AFM (z angl. atom force microscopy) mikroskopie atomárních sil

BSE (z angl. back-scattered electrons) zpětně odražené elektrony

CVD (z angl. chemical vapor deposition) chemická depozice z plynné fáze

ČSN česká státní norma

DC (z angl. direct current) stejnosměrný proud

DLC (z angl. diamond-like carbon) diamantu podobný uhlík

EDX/EDS (z angl. energy dispersive X-ray spectroscopy) energiově disperzní röntgenová spektroskopie

E_k [eV] kinetická energie, jednotka elektronvolt

HRA (z angl. Rockwell hardness A) tvrdost typu A podle Rockwella

HRB (z angl. Rockwell hardness B) tvrdost typu B podle Rockwella

HRC (z angl. Rockwell hardness C) tvrdost typu C podle Rockwella

HV (z angl. Vickers hardness) tvrdost podle Vickerse

IBAD (z angl. ion beam sputter deposition) naprašování iontovým paprskem

MS (z angl. magnetron sputtering) magnetronové naprašování

MW PECVD (z angl. microwave PECVD) mikrovlnná PECVD

p [Pa] tlak v depoziční komoře, jednotka pascal

PA CVD/PE CVD (z angl. plasma assisted/enhanced CVD) plasmaticky asistovaná/vybuzená CVD

PE (z angl. primary electrons) primární elektrony

průtok plynu (Ar, CH₄) [sccm], jednotka z angl. standard cubic centimeter per minute = standardní kubický centimetr za minutu

PVD (z angl. physical vapor deposition) fyzikální depozice z plynné fáze

RF PECVD (z angl. radio frequency PECVD) radio-frekvenční PECVD

RO rychlořezná ocel, též HSS (z angl. high-speed steel)

RTG Röntgen, röntgenovo záření

SE (z angl. secondary electrons) sekundární elektrony

SEM (z angl. scanning electron microscopy) skenovací elektronová mikroskopie

SK slinutý karbid

t [min] čas procesu (depozice, leptání,..), jednotka minuta

U_B [V] předpětí na vzorku, jednotka volt

Úvod

V průmyslu zabývajícím se zpracováním materiálů stále rostou nároky na kvalitu a rychlost výrobních procesů. Velký pokrok nastal při využití technologií modifikujících povrchy nástrojů tenkými vrstvami. Běžně používané nástrojové materiály (rychlořezné ocele a slinuté karbidy) s využitím povrchové úpravy vykazovaly znatelné zlepšení. Proto došlo v oblasti modifikací povrchu k obrovskému vývoji.

Povrchy byly vytvářeny různými metodami, kde mezi nejznámější patří CVD a PVD. Byla vyvinuta technologie, která tyto dvě metody kombinuje (v této práci bude využita RF PACVD/MS). Tím byla umožněna tvorba širokého spektra vrstev.

Vrstvy jsou tvořeny za účelem zvýšení fyzikální a chemické odolnosti, tedy zvýšení teplotní odolnosti, zvýšení tvrdosti, zvýšení odolnosti vůči opotřebení, zlepšení koeficientu tření mezi třecími dvojicemi atd. Tenké vrstvy tyto nároky plní a vývoj v této oblasti povrchových úprav společně s metodami jejich charakterizace stále pokračuje.

Cílem práce je seznámit se s problematikou optimalizace tvorby tenkých vrstev vzhledem k jejich užitným vlastnostem. V práci budou optimalizovány parametry povlakovacího procesu v závislosti na experimentálně ověřených vlastnostech zkoumaných povrchů. Např. koeficient tření, tvrdost, odolnost vůči abrazivnímu opotřebení.

TEORETICKÁ ČÁST

1 Kompozitní materiály

Kompozitní materiály, zkr. kompozity se definují mnoha způsoby, nicméně všechny vyjadřují to samé. Jedná se o pevný materiál skládající se nejméně ze dvou fází. Každá z fází má své vlastnosti, ve formě kompozitu však uplatňuje synergický efekt, kterého není možné dosáhnout sumací daných složek. Nedostatky jednotlivých složek jsou v systému potlačeny a přednosti na druhou stranu umocněny. Jednotlivé komponenty jsou nehomogenní, v systému rozloženy izotropně, někdy anizotropní rozložení (uspořádané) – lamináty, a jsou v makroměřítku mezi sebou odlišitelné. [1]

Kompozit se skládá ze spojité fáze, která představuje matrici (plast, kov, keramika) a zbylé nespojité fáze, které jsou v systému dispergované. Výskyt kompozitů mezi technickými materiály s některými typickými vlastnostmi ukazuje Obr. 1.1. Příkladem je železobeton, kde jako spojitá fáze vystupuje beton a nespojitá ocelové pruty. [1]



Obr. 1.1 Diagram výskytu kompozitů mezi technickými materiály [1]

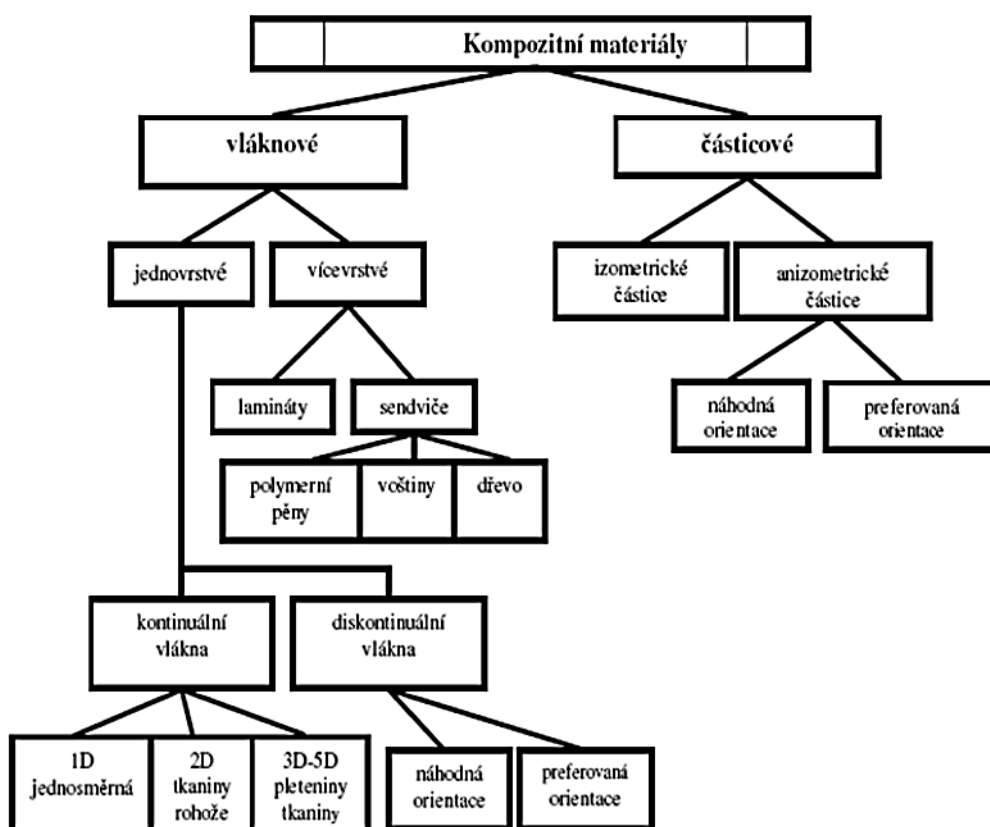
Dispergovaná část v kompozitu může být různé povahy – pevná, kapalná, plynná složka.

U pevné disperze se dále rozlišuje tvar:

- Vlákna - vláknité kompozity spojují vlastnosti pevnosti vláken a tvrdosti pryskyřice. Vlákna mohou být v systému orientována, to přináší důsledek ztráty izotropie a stejné povahy ve všech směrech – tedy kompozit má různé vlastnosti v různých směrech. Mezi nejvíce používaná vlákna patří skelná, uhlíková, aramidová, celulózová, atd. Které se pojí s pryskyřicí na bázi epoxidu, methyl-methakrylátu, polyesteru nebo vinylesteru. [2]
- Částice - sférické – izomerické, destičkové – anizomerické. [3]

Širší charakterizaci částicových a vláknových kompozitů popisuje Obr. 1.2.

- Desky - u tohoto speciálního typu kompozitu není rozlišitelná matrice od disperze. Obě fáze lze považovat za matrici.



Obr. 1.2 Diagram dalšího dělení kompozitů – vláknenných, částicových [2]

Výhody kompozitních materiálů tkví hlavně v jejich nízké hmotnosti. Jejich využití je možné vidět napříč průmyslovým spektrem – automobilový průmysl, energetický průmysl, stavebnictví, vojenský průmysl atd. Využití nacházejí při konstrukcích, lodí, křídel turbín, tlakových nádob, konstrukčních profilů. Speciální kompozity plní úlohu balistické ochrany. Energetika – lopatky větrných kol, materiál pro skladování jaderného paliva, radiační štíty. [1, 2, 4]

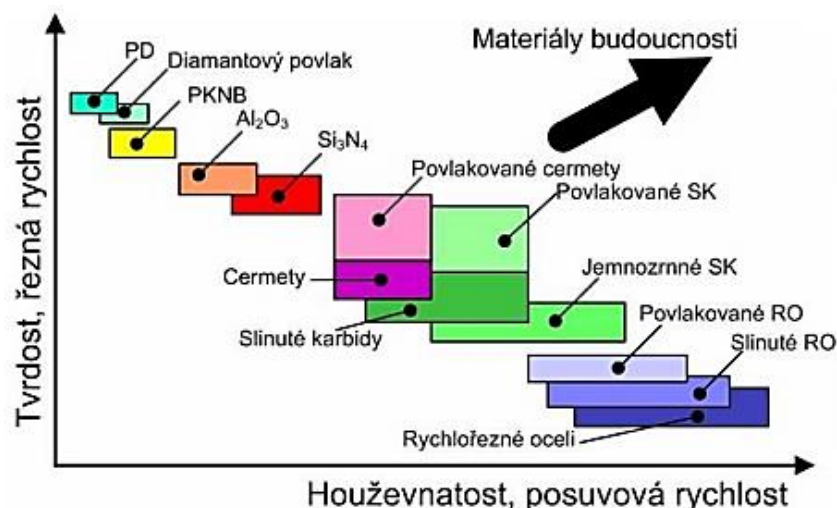
Přítomnost vyztužovacích materiálů (vláken) v kompozitu tvořených, jak bylo uvedeno výše, z kovů, skla, uhlíku přináší otázky do problematiky jejich opracování.

2 Materiály pro řezné nástroje

Materiály pro řezné nástroje prodělaly v průběhu 20. století velký rozvoj. Důvodem rozvoje byly především vysoké podmínky na kvalitu řezného nástroje. Hlavními požadavky byly:

- Vysoká tvrdost a pevnost při pracovních podmínkách (teplota);
- vysoká houževnatost;
- chemická odolnost vůči difuzi a oxidaci;
- zpracovatelnost;
- dostupnost, cena atd..

Velkým technologickým pokrokem bylo vynalezení rychlořezných nástrojových ocelí a slinutých karbidů a jejich zavedení do výroby. Nicméně žádný z dosud známých materiálů nebyl univerzální, tedy nesplňoval všechna požadovaná kritéria. Hlavními soudobými materiály pro obrábění jsou rychlořezné oceli, slinuté karbidy, řezná keramika, syntetický diamant a kubický nitrid boru, viz Obr. 2.1. Všechny materiály nacházejí své uplatnění, nejvyužívanější jsou však první dva jmenované. [5, 7]



Obr. 2.1 Přehled nástrojových materiálů [6]

2.1 Slinuté karbidy

Slinuté karbidy (SK) jsou v dnešní době velmi důležitým nástrojovým materiálem, jejich rozdělení je možné vidět v Tab. 2.1. Jejich vznik koresponduje se vznikem oboru prášková metalurgie. Nástroje ze slinutého karbidu se vyrábějí lisováním metalurgického prachu do požadované formy za vysokých teplot (okolo 1500°C). [5]

Během 20. století, při výzkumu slinutých karbidů bylo zjištěno, že velikost zrna karbidu wolframu (WC) – hlavní složka slinutých karbidů – má vliv na celkovou tvrdost materiálu. Materiály s menší zrnitostí vykazují celkovou větší tvrdost. Ukázalo se, že přidavkem TaC a VC do směsi dochází k inhibici růstu zrn WC. Další složkou prachu je kobalt (Co), který je pojivem v této směsi, větší množství Co ve směsi zvyšuje houževnatost výsledného materiálu, zároveň však dochází k poklesu jeho tvrdosti. Testován byl i vliv příměsí dalších kovů (např.: Cr, Mo, atd.). [5]

Materiály pro výrobu SK jsou finančně náročné, speciálně WC, proto byla snaha o jeho nahrazení. Došlo tak k vývoji materiálů zvaných Cermety (CERamic + METal), které měly kombinovat vlastnosti tvrdosti keramiky a houževnatosti kovu. Materiál splňující tyto předpoklady dosud nebyl vyroben, dle [5]. Tvrdou fázi tvoří hlavně TiC, TiN, Ti(C,N), Mo₂C a kombinace. [5, 7]

Tab. 2.1 Rozdělení slinutých karbidů, převzato a upraveno [7]

Skupina	Podskupiny	Základní chemické složení	Aplikace pro obráběný materiál
P	P01,P05,P10, P15,P20,P25, P30,P35,P40, P45,P50	WC (30-82)% + TiC (8-64)% + Co (5-17)% + (TaC.NbC)	Slinuté karbidy pro obrábění materiálů dávající dlouhou, plynulou třísku: Nelegovaná, nízkolegovaná a vysocelegovaná ocel, litá ocel, automatová ocel, nástrojová ocel, feritická a martenzitická korozivzdorná ocel.
M	M01,M05, M10,M15, M20,M25, M30,M35, M40	WC (79-84)% + TiC (5-10)% + Co (6-15)% + TaC.NbC (4-7)%	Slinuté karbidy pro obrábění materiálů dávající dlouhou a střední třísku: Austenitická a feriticko austenitická ocel, korozivzdorná ocel, žáruvzdorná, žárovevná, nemagnetická a otěruvzdorná ocel.
K	K01,K05, K10,K15, K20,K25, K30,K35, K40	WC (87-92)% + Co (4-12)% + (TaC.NbC)	Slinuté karbidy pro obrábění materiálů dávající krátkou, drobnou třísku: Nelegovaná i legovaná šedá litina, tvárná litina, temperovaná litina.
N	N01,N05, N10,N15, N20,N25, N30		Slinuté karbidy pro obrábění neželezných materiálů: Slitiny mědi a hliníku, duroplasty, fibry, plasty s vlákninou, tvrdá guma.
S	S01,S05, S10,S15, S20,S25, S30		Slinuté karbidy pro obrábění: Žáruvzdorné slitiny na bázi Fe, superslitiny na bázi Ni nebo Co, Titanu, Ti slitiny.
H	H01,H05, H10,H15, H20,H25, H30		Slinuté karbidy pro obrábění: Zušlechťené oceli s pevností nad 1500 MPa, kalené oceli HRC48-60, tvrzené kokilové litiny HSh 55-58.

2.2 Rychlořezné oceli

Oceli se řadí podle Českých státních norem (ČSN) do tříd 10 až 19. Liší se složením, tedy i vlastnostmi a využitím, viz Tab. 2.2.

Tab. 2.2 Rozdělení, složení a aplikace nástrojových ocelí, převzato a upraveno [6]

Nástrojové oceli	nelegované (uhlíkové)	legované (nízko, středně a vysokolegované)	rychlořezné
Označené dle ČSN	19 0xx - 19 2xx	19 3xx - 19 7xx	19 8xx
Obsah uhlíku (%)	0,3 - 0,4	0,8 - 1,2	0,7 - 1,3
Obsah legur (%)	do 1%	10 - 15	> 30%
Legury	Mn, Cr, Si	Cr, W, Mo, V, Mn, Si, Ni	W, Mo, Cr, V, Co
Kalící prostředí	voda	olej	solná lázeň, vzduch, vakuum (i tekutý kyslík)
Dosažitelná tvrdost (HRC)	62 - 64	66	64 - 68
Typické aplikace	ruční nářadí (např. čepele, sekáče, pilky na kov, pilníky)	strojní nářadí pro nízké řezné rychlosti (do 25 m/min) - (např. vrtáky, frézy, revolverové nože)	strojní nástroje pro řezné rychlosti (do 40 m/min) - (např. vrtáky, frézy, výhružníky, výstružníky, závitníky)

Rychlořezné oceli (RO), z angl. *High-speed steel (HSS)*, jsou speciální skupinou nástrojových ocelí charakterizované především vysokým obsahem legujících prvků (přes 30%). Leguramy jsou nejčastěji prvky W, Cr, Mo, V tvořící karbidy a Co netvořící karbid, množství C v oceli se pohybuje okolo 1%. Příměsi výrazně ovlivňují vlastnosti ocele a jejich využití. RO jsou vlivem svých vlastností využívány pro výrobu řezných nástrojů pro obrábění ocelí, těžkoobrobitelných materiálů atd. Výhodami RO je odolnost vůči opotřebení a lomová pevnost – houževnatost. Dále jsou schopny pracovat při teplotách do 600°C. Se současným použitím procesní kapaliny (chlazení nástroje, mazání) je možné dosáhnout optimálního využití. [6]

RO se dále dělí do skupin dle využití: [6]

- Vysocévýkonné - př. 19 850, 19 855, 19 860

koeficient řezivosti $K = 1,3$; obsah Co (5 – 10%); pracují při teplotě 640 – 650°C.

- Výkonné - př. 19 802, 19 810, 19 830

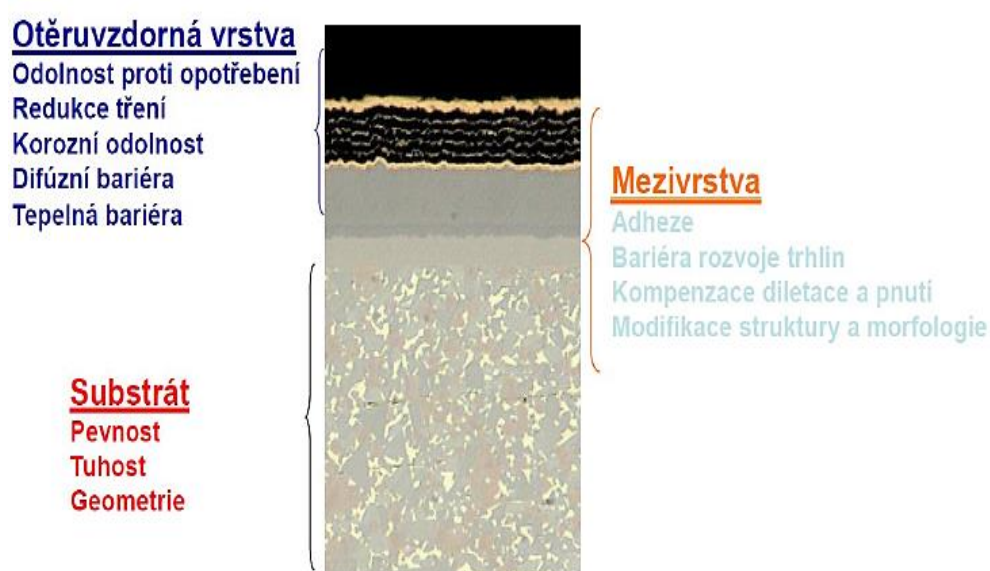
koeficient řezivosti $K = 1,0 - 1,3$; obsah W (10%), V(2%); obrábění materiálů s pevností cca 900 MPa.

- Pro běžné využití - př. 19 800, 19 820, 19 824

koeficient řezivosti $K < 1$; obrábění materiálů s pevností max 850 MPa. [6, 7]

3 Tenké vrstvy

Tenkou vrstvou rozumíme materiálový povlak o tloušťce desítek nanometrů až jednotek mikrometrů nanesený na substrát. Substrátem rozumíme materiál tvořící nosnou matici vrstvy – základní materiál. Tenké vrstvy jsou schopny materiálům upravovat vlastnosti, např. pro obráběcí nástroje, zvýšit tvrdost, otěruvzdornost. Za těmito vlastnostmi, jak uvádí [5], stojí hlavně absence pojiva, menší zrnitost a menší podíl strukturních defektů v materiálu.) Stále je nutné vnímat systém vrstva – substrát jako celek. Nanesením vrstvy tedy nelze suplovat nedostatky základního materiálu. Vlastnosti jednotlivých složek rozdělených na otěruvzdornou vrstvu, mezivrstvu a substrát je možné vidět na Obr. 3.1. [8]



Obr. 3.1 Vlastnosti komplexu vrstva - substrát [8]

Aplikace tenkých vrstev:

Největší využití metody PVD je v oblasti strojírenství při tvorbě vrstev tvrdých materiálů pro obráběcí nástroje, dále vrstev odolných vůči abrazivnímu opotřebení a vrstvy s nízkým koeficientem tření, které jsou využívány v automobilovém průmyslu u vstřikovacích systémů, čerpadel a ložisek. Využití nachází i v optice

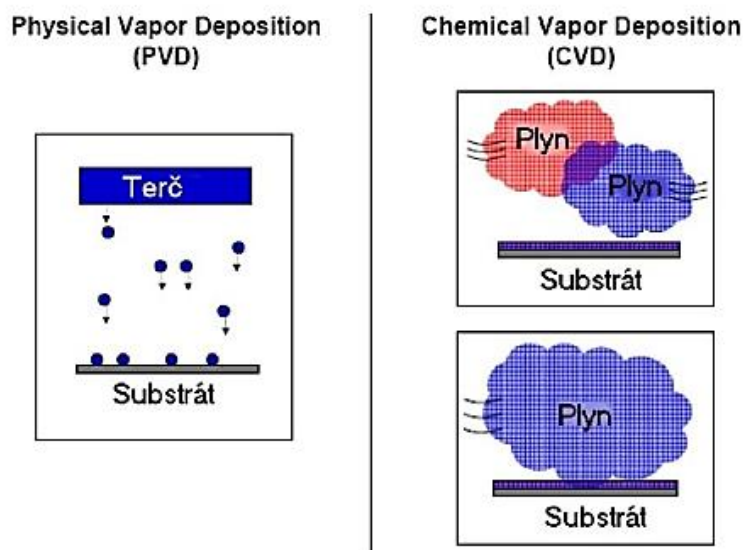
a polovodičovém průmyslu, elektronice, např. jako ochrana záznamových medií. Vrstvy také můžou být využity pro dekorativní účely – barvy [9].

3.1 Metody tvoření tenkých vrstev

Nanášení tenkých vrstev je závěrečná operace modifikace substrátového povrchu. V dnešní době je rozvinuto mnoho specializovaných metod modifikací povrchů ve smyslu tvoření tenkých vrstev. Mezi hlavní používané metody patří:

- Metoda chemická – (CVD z anglického chemical vapor deposition, v překladu chemická depozice z plynné fáze);
- Metoda fyzikální – (PVD z anglického physical vapor deposition, v překladu fyzikální depozice z plynné fáze).

Obě metody jsou vhodné pro přípravu jiných tenkých vrstev (povrchů). Nicméně technologie se dají kombinovat a díky to mu je možné připravit nespočetné množství různých vrstev. Rozdíl principu těchto metod ukazuje Obr. 3.2.



Obr. 3.2 Rozdíl PVD a CVD metod [8]

3.1.1 Metody chemické

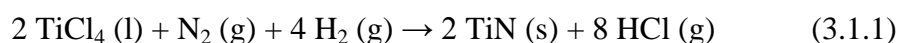
Chemická metoda přípravy tenkých vrstev patří mezi nejstarší postupy. Její aplikační prvopočátky se datují již od 60. – 70. let 20. století. [10]

Chemickou metodou (CVD) rozumíme přenos pevného materiálu převedeného do plynné fáze, který se vlivem chemické reakce deponuje na podkladný

materiál. Tato metoda je hojně využívána k nanášení povrchů jak na kovy (Fe, Ti,...), tak i nekovy (C, Si,...). Svá využití našla tato metoda v různých odvětvích průmyslu, příkladem mohou být průmysl strojírenský, kde je využívání tenkých vrstev k úpravám nástrojů, nebo v průmyslu elektrotechnickém, kde své využití našly v oblasti polovodičů.

Jako výhody této metody je nutné zmínit značná nezávislost na tvaru povlakovaného vzorku. Tvorba tenké vrstvy probíhá i ve značně nepřístupných místech, pod kterými je možno si představit drážky, prohlubně, či díry různého tvaru. Další výhodou je v porovnání s později zmíněnou metodou PVD její nižší cena, nejvýhodněji se jeví tvorba silných vrstev. Povlaky tvořené metodou CVD vykazují vysokou adhezi, odolnost vůči opotřebení a teplotní stabilitu. A v neposlední řadě spočívá její vysoká využitelnost v nanášení různorodých typů povrchů, jejichž složení lze modifikovat v průběhu její tvorby. Není to však metoda dokonalá a má své nevýhody. Jako hlavní nevýhoda je nejčastěji uváděna vysoká pracovní teplota, dle [12]. Při této metodě je třeba dosáhnout teplot přes 600 °C, často i 1000°C. Tato teplota je dostatečně vysoká na to, aby změnila strukturu substrátu. Další nevýhodou je ekologické hledisko, které se projevuje tvorbou nevyhovujících směsí plynů. Vrstvy vytvořené touto metodou také vykazují vnitřní tahové pnutí. Jak bylo zmíněno, metoda má širokou škálu vytváření povrchů, nicméně nelze ji použít, vlivem nedostatku organometalické prekurzorů, na tvorbu vrstev kombinujících různé kovy. [11, 12]

Příklad chemické reakce při depozici metodou CVD, depozice vrstvy TiN [12]:



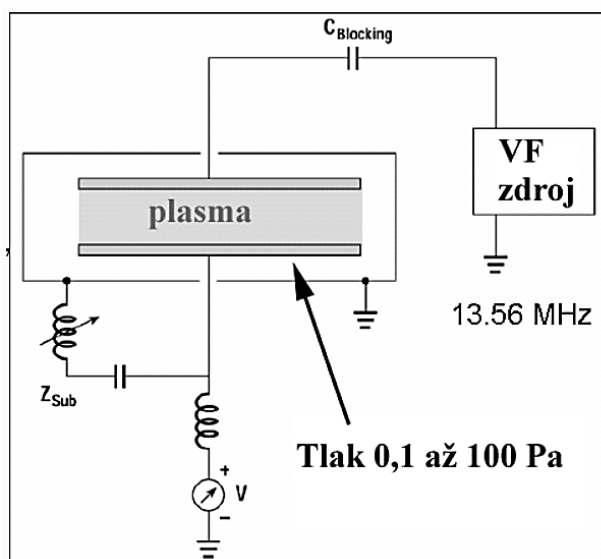
Typy CVD:

- PE CVD – plasma enhanced CVD, neboli plasmou vybuzená chemická depozice z plynné fáze.

Depozice metodou PECVD spočívá v přivedení reaktivních plynů mezi dvě paralelní elektrody, umístěnými ve vakuu, a jejich energetickém vybuzení vlivem plazmatického výboje. Kapacitní vazba mezi elektrodami excituje plyny do plasmy, kde dojde k jejich reakci za vzniku produktu deponujícího se na substrát umístěný na uzemněné elektrodě. K reakci je nutné substrát zahřát

na teploty blíží se 300°C, což je oproti klasické CVD metodě, kde je nutné dosáhnout teploty zhruba 800°C, značně nižší hodnota. [13, 14]

Schéma metody PECVD je možné vidět na Obr. 3.3. Mezi parametry metody patří frekvence výboje v rozsahu (0,1 – 40 MHz) v komoře o tlaku ($10^{-1} - 10^2$ Pa). Objemová koncentrace elektronů a iontů dosahuje hodnot ($10^9 - 10^{12} \text{ cm}^{-3}$) o střední kinetické energii (1 – 10 eV). [12]



Obr. 3.3 Schéma a parametry PECVD [12]

- RF-PECVD – z anglického radio frequency plasma enhanced CVD, je modifikací PECVD využívající radiofrekvenční výboj k ionizaci plynů
- MW-PECVD – z anglického microwave plasma enhanced CVD, je modifikace PECVD využívající k excitaci plynů mikrovlny [12].

3.1.2 Metody fyzikální

Fyzikální proces přípravy tenké vrstvy spočívá ve fyzikálním odpaření nebo odprášení materiálu určeného k deponování a jeho následném nanesení na substrátový podklad.

V procesu je využito pouze fyzikálních procesů, tedy k žádné chemické reakci zde nedochází.

PVD proces je rozdělen na tři po sobě následující kroky:

1. Převod materiálu do plynné fáze

Převod do plynné fáze je realizován napařováním, naprašováním nebo bombardováním laserovým svazkem nebo elektrony.

2. Transport par ze zdroje k substrátu

Transport může být přímočarý, vlivem nastavených podmínek může dojít k tepelnému rozptylu.

3. Tvorba vrstvy na povrchu substrátu

Při kontaktu atomů, či molekul s vyšší teplotou než je teplota substrátu dojde ke kondenzaci a tedy tvoření povrchového filmu. [8, 14]

Fyzikální metoda má mnoho výhod. Hlavní výhodou je nízká pracovní teplota, která je v rozmezí 150°C – 500°C. Mimo toho, že povlaky vykazují vysokou odolnost a nízký koeficient tření, je možné poměrně snadno regulovat vytvářet povlaky přesných tloušťek, často velmi malých. Povrchy jsou také vysoce přilnavé. Chemická čistota vrstvy je podpořena vpuštěním aktivního plynu reagujícího s parami nanášeného materiálu [8]. Tuto technologii je možné využít nejen na kovy, ale také plasty a plastové folie, aniž by došlo k jejich degradaci. U fyzikálních metod nejsou používány ani odváděny žádné toxické materiály, takže je tento způsob přípravy tenkých vrstev ekologický. [8]

Nevýhodami PVD metod jsou malý prostor pro řízení vlastností procesních parametrů povlaku, možnost zanešení nečistot, nerovnoměrná tloušťka povrchové vrstvy při povlakování složitých tvarů (např. vrtáky). Dále depozice některých slitin a sloučenin je ztížena.

Napařování

Metodou napařování se myslí převedení požadované vrstvy v páru z kapalně (var) nebo pevně fáze (sublimace) a její kondenzace na chladnějším povrchu matricového substrátu. Pro převedení materiálu do plynné fáze lze využít různé postupy. Při procesu je zpravidla nutné využít vysoké vakuum, dle [5] (10^{-3} až

10^{-8} Pa), protože napařované materiály mají vysoké teploty varu (10^2 až 10^3 °C) za normálního atmosférického tlaku. [15]

K zahřívání materiálu se využívá:

(1) *Elektrický odporový ohřev* – materiál je v žáruvzdorné vaničce. Nicméně vnikají relativně nízké teploty. Pro dosažení teploty nutné k odpaření se proto používá (2) *elektrického oblouku*, pulzní či kontinuální typ. Plasma je zažehnuta kondenzátorem na anodě po celé ploše a na katodě – targetu pouze bodově. Dle [5] hoří na katodě bod o průměru asi 20 μm , pohybující se po ploše náhodně. Při proudu 100 A vytváří je v katodové skvrně teplota (10 000 až 20 000 °C) zajišťující odpaření materiálu.

Postup je možné využít pro materiály s téměř libovolnou teplotou odpařování. Nicméně pro některé sloučeniny (karbidy, nitridy, oxidy), kterými chceme povlakovat, tento postup není vhodný, protože se při těchto podmínkách rozkládají. Pro vytvoření požadované vrstvy tohoto typu se tedy do komory k odpařovanému materiálu připouští plyn, se kterým může odpařovaný materiál reagovat. Tento postup je označován jako **reaktivní napařování**. [8]

Příkladem může být vznik vrstvy Al_2O_3 při odpařování hliníku s připuštěním kyslíku do reakční komory. Touto cestou je možná připravit hlavně oxidy kovů a karbidy (odporový ohřev). Karbid získáme připuštěním uhlovodíku do komory. Pro tvorbu nitridů je nutné zapotřebí iniciovat reakci kovu s málo reaktivním dusíkem elektrického oblouku, který zapříčiní i přítomnost většího množství iontů v reakční směsi, se kterými již dusík reaguje.

Mimo jiné je zde přítomna i podmínka vodivosti targetu. U nevodivého materiálu dochází při využití *elektronového děla* ke koncentraci náboje na povrchu. [15]

(3) *Laserem indukované odprašování* je metoda využívající laserový svazek k odprášení materiálu z povrchu targetu. Při depozici tímto principem se využívá složitý přenosový a zaostřovací systém paprsku laseru. Energetická účinnost je malá (okolo 2%). Pro odpaření je nutné znát vhodnou vlnovou délku odpovídající absorpčním vlastnostem materiálu.

Naprašování

Depoziční metoda naprašování je založena na procesu fyzikálního oddělení částic z povrchu nanášeného materiálu. Odprašení je umožněno vlivem elektrického výboje mezi elektrodami uleženými ve vakuu nebo při nízkém tlaku plynu [5] – méně než 0,7 Pa. Dojde k přenosu odprašeného materiálu a jeho kolizi se substrátem. Ve vakuové komoře (10^{-2} až 10^{-5} Pa) napuštěné zředěným inertním plynem – argon – dochází k doutnavému výboji způsobené přítomným elektrickým polem za vzniku argonového plasma udržovaného nad nabitým terčem (-500 až -1000 V) nanášeného materiálu. Přítomné elektrické pole urychluje kationty směřující na terč. Dopad způsobí přesun kinetické energie a vyražení atomů.

Odprašovat je možné látky elektricky vodivé i nevodivé. U nevodivých látek dochází k nabíjení terče, tomu se předchází přiložením střídavého elektrického pole za přítomnosti vedlejších jevů.

Rychlost eroze terče je popsána [5]:

$$R = 62,3 \frac{J \cdot S \cdot m}{\rho} [\text{\AA} \cdot \text{min}^{-1}], \quad (3.1.2)$$

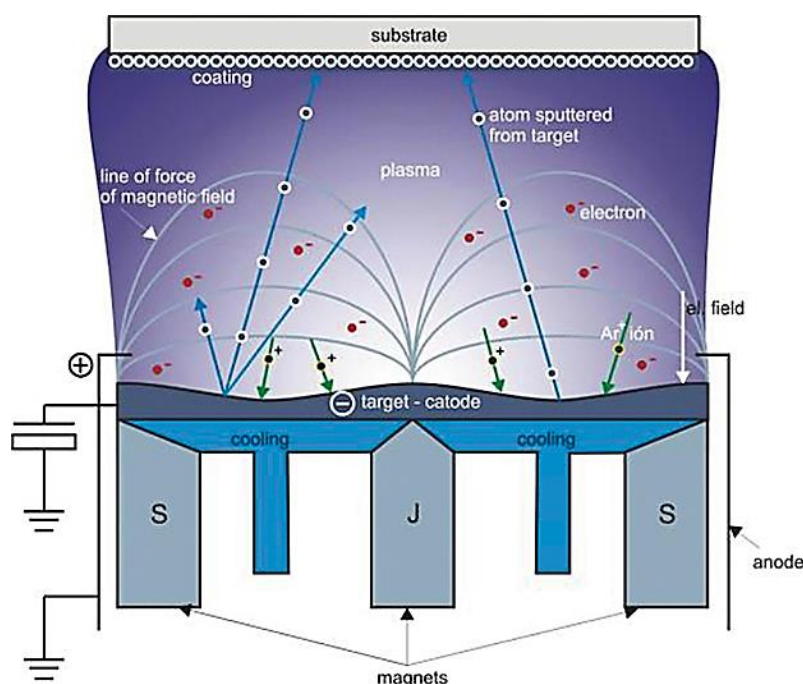
kde: J [$\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$] odpovídá proudové hustotě iontů, S [atomy/iont] odpovídá výtěžnosti naprašování, m [g] odpovídá atomové hmotnosti, ρ [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$] odpovídá měrné hmotnosti materiálu terče.

- Magnetronové naprašování

Rozdílem magnetronového naprašování od klasické metody naprašování využívající DC proudu je přidání silného magnetického pole k targetu. Vlivem této úpravy elektrony neletí přímo k substrátu, ale jsou vlivem magnetického pole vedeny spirálově k targetu. Mohou interagovat s atomy argonu - ionizovat, tím zvyšovat hustotu nabitých částic v plasmě, což vede k její stabilizaci. Nabité částice pohybující se po této spirále v místě zkříženého elektrického a magnetického pole tvoří koncentrované plasmy tvaru toroidu. Následkem tohoto uspořádání a dotyku s targetem dochází k silnému odprašování materiálu

v oblasti s tvarem mezikruží. Více ionizovaných atomů argonu se sráží s targetem, tedy účinnost odprašování se zvyšuje. [15, 16]

Při odprašování elektricky vodivého targetu se u této metody používá zdroj stejnosměrného napětí (DC). Pro odprašení polovodičového materiálu či elektrického izolátoru je využito vysokofrekvenčního zdroje (RF – radio frequency). Frekvence se pohybuje v rozmezí (5 až 30 MHz), typicky 13,56 MHz. Metoda využívající vysokofrekvenční zdroj se ukazuje jako velmi užitečná, protože umožňuje pracovat při tlacích (0,7 až 2,0 Pa). [5, 6] Schéma magnetronového naprašování vystihuje Obr. 3.4.



Obr. 3.4 Schéma magnetronového naprašování [17]

- Naprašování iontovým paprskem (IBAD – ion beam sputter deposition)

Iontová implantace je proces, při kterém je substrát ostřelován ionty s velmi vysokou kinetickou energií (10^3 až 10^6 eV), dle [9]. To je umožněno přítomným magnetickým polem, které ionty urychluje. Ionty jsou tvořeny inertním nebo reaktivním plynem. Vlivem ovladatelnosti kinetické energie implantovaných iontů materiálu je možné měnit vlastnosti deponované vrstvy, např. tvorba gradientních vrstev.

Ionty se zachycují v krystalové mřížce, kde dochází k jejich neutralizaci. Touto metodou, pracující při tlacích 10^{-2} Pa, se dá docílit vysoké adheze vrstvy a čistoty povlaku [5]. Nicméně vrstvy vytvořené touto metodou vykazují vysoké vnitřní pnutí.

3.2 Příklady tenkých vrstev

3.2.1 DLC vrstvy

DLC (z anglického diamond-like carbon = diamantu podobný uhlík) povlak je řazen mezi materiál tvořený amorfním uhlíkem. Existuje v 7 různých formách [18], které jsou charakterizovány zastoupením sp^3 a sp^2 vazbami. Tyto vrstvy kombinují typické vlastnosti modifikací uhlíku, tedy sp^3 – diamant (vysoká tvrdost) a sp^2 – grafit (nízký koeficient tření vůči oceli). Díky svým vlastnostem jsou široce aplikovatelné, od povlaků na obráběcí nástroje (zvýšení životnosti – tedy snížení opotřebení), po využití v lékařství (biokompatibilní povlak). [18]

3.2.2 CrCN vrstvy

Vrstvy CrCN (chrom karbonitrid) vlivem přítomnosti chromu vykazují kromě dobré adheze, vysoké tvrdosti (cca 2300 HV), relativně nízkému koeficientu tření vůči oceli (cca 0,3) [19] také odolnost vůči oxidačním vlivům. Využití nacházejí např. při zpracování neželezných kovů. [19]

4 Vybrané metody charakterizace vrstev

Metody vytváření tenkých vrstev zaznamenaly v posledních letech velký rozvoj, který koresponduje s nutností rozvoje analytických metod a zkoušek charakterizující nanosené povlaky. Cílem je objasnění vlivu parametrů depozičního procesu, zvoleného základního materiálu a nanosená vrstvy na konečné vlastnosti tohoto systému. Vliv těchto parametrů a fyzikální a fyzikálně chemická podstata procesu dosud [20] nebyla objasněna.

Mezi hlavní zkoumané mechanické vlastnosti těchto systémů patří mikrotvrdost a adhezivně-kohezivní chování. Velký význam je také přisuzován tribologickým vlastnostem systému a mechanismu opotřebení.

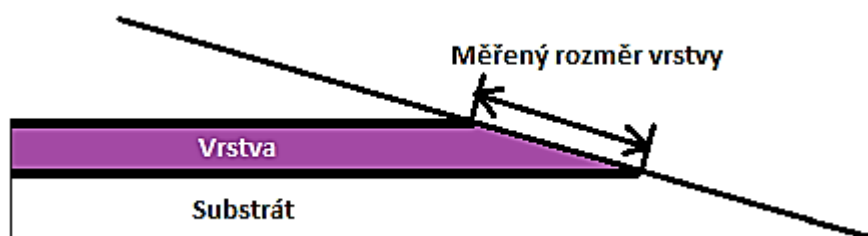
4.1 Tloušťka vrstvy

Hodnoty tloušťky běžné vrstvy se nejčastěji pohybují v řádu jednotek mikrometrů. Tyto hodnoty pomocí metody příčného řezu vrstvou není možné dostatečně přesně určit. [15] Nicméně byly vyvinuty metody, pomocí nichž je hodnotu možné zjistit přesně.

- Měření tloušťky za pomoci zařízení na měření drsnosti

Principem je změření skoku vzniklého zakrytím části povrchu vzorku při tvorbě vrstvy tzv. měření alfastep.

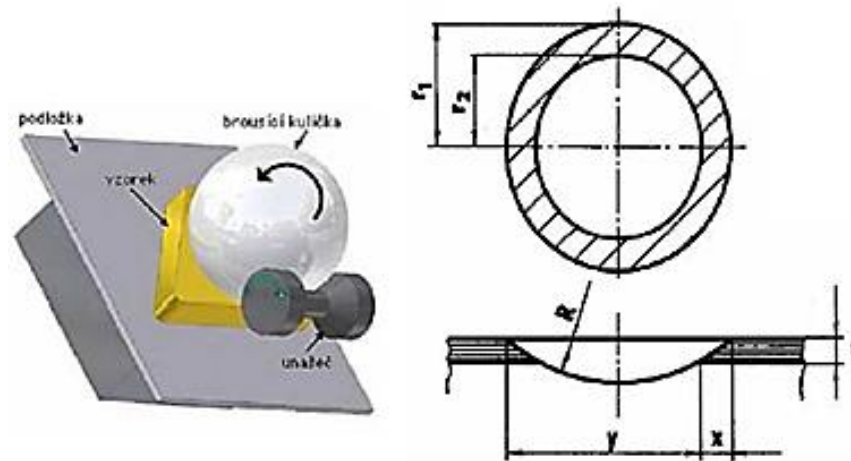
- Měření za pomoci výbrusu vedeného pod velmi malým úhlem vůči povrchu, viz Obr. 4.1



Obr. 4.1 Příčný výbrus pod malým úhlem, převzato a upraveno [15]

- Měření za pomoci metody „kalotest“

Metoda spočívá v probroušení vrstvy kalenou kuličkou o průměru cca 25 mm a následné měření vzniklého mezikruží, viz Obr. 4.2a.



Obr. 4.2 a - Schéma metody kalotest, b - určení tloušťky [25]

Tloušťka t [μm] vrstvy je možné vypočítat ze vztahů, viz Obr. 4.2b :

$$t = (R^2 - r_1^2)^{1/2} - (R^2 - r_2^2)^{1/2} \text{ } [\mu\text{m}], \quad (4.1.1)$$

Kde R [μm] je poloměr kuličky, r_1 [μm] je poloměr vnitřní kružnice, r_2 [μm] je vnější poloměr kulového vrchlíku,

$$t \approx \frac{x \cdot y}{2R} \text{ } [\mu\text{m}], \quad (4.1.2)$$

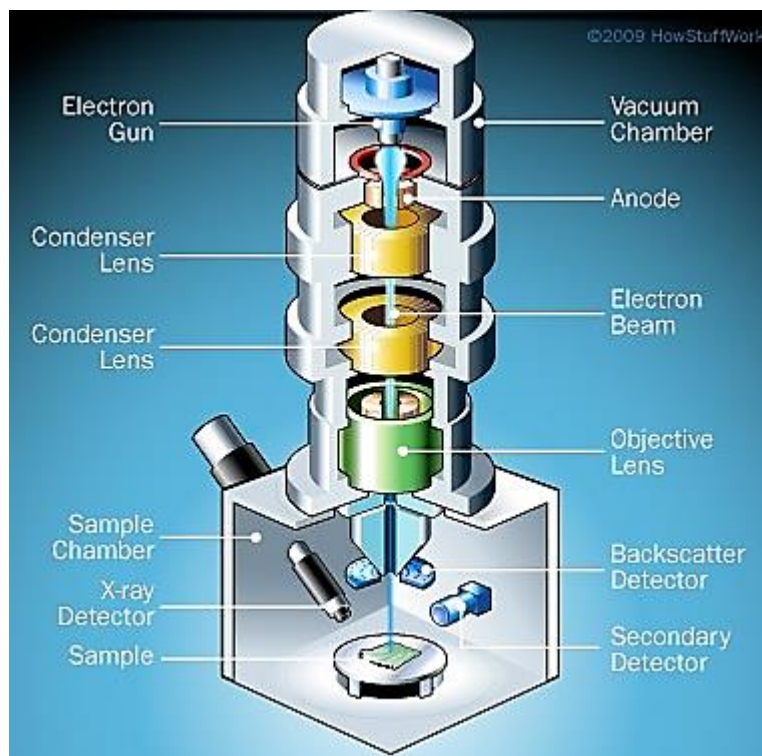
kde R [μm] je poloměr kuličky, x , y [μm] jsou příslušné parametry v obrázku. [5]

4.2 Struktura a složení vrstvy, topografie povrchu

Pro určení *struktury* nanesené vrstvy se využívá rastrovací elektronový mikroskop (Scanning Electron Microscopy – SEM), informaci o *topografii* povrchu udává mikroskop atomárních sil (Atom Force Microscopy – AFM), pro určení *složení* slouží energiově disperzní spektroskopie (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy – EDX/EDS).

4.2.1 Rastrovací elektronová mikroskopie

Rastrovací elektronový mikroskop využívá k zobrazování urychlené elektrony (X00 V - X0 kV), vyslané z katody termoemisní (wolframové vlákno, krystal LaB_6), autoemisní (studené wolframové vlákno leptané do tvaru hrotu), Schottkyho zdroj. Tyto elektrony jsou fokusovány do bodu, kde interagují s povrchem – „interakční hruška“, dochází k pružnému a nepružnému rozptylu elektronů, některé jsou absorbovány s následkem vzniku mnoha druhů signálů. Pro zobrazení povrchu a struktury se využívají detekované sekundární elektrony (SE – secondary electrons) a zpětně odražené elektrony (BSE – back scattered electrons). Principem tvorby obrazu je změna intenzity signálu v detektoru dané změnou jasu, tedy vznikem kontrastu, pro konkrétního místa vzorku. Schéma mikroskopu ukazuje Obr. 4.3. [21, 22, 23]



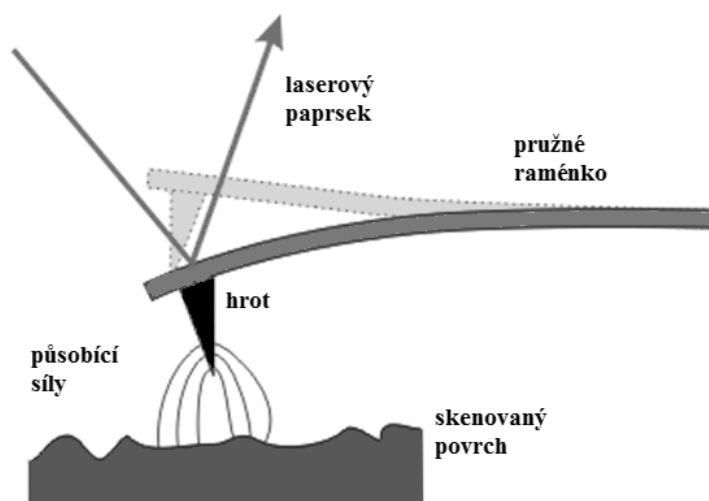
Obr. 4.3 Schéma rastrovacího elektronového mikroskopu [24]

4.2.2 Mikroskopie atomárních sil

Mikroskopie atomárních sil (z anglického AFM – Atom Force Microscopy) je metoda umožňující zkoumat topologii povrchů v atomárním rozlišení. Principem je pohyb sondy (cantilever) v těsné blízkosti zkoumaného vzorku, kde dochází k ohybu cantileveru v důsledku působení meziatomových vazebných sil

vychylující sondu z rovnovážné polohy. Vychýlení je sledováno laserovým paprskem odrážejícím se od cantileveru a detekováno fotodetektorem, viz Obr.4.4.

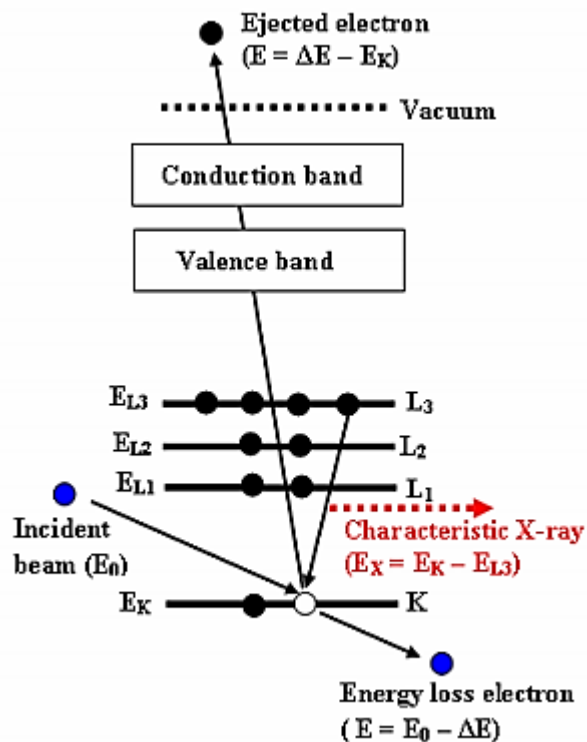
AFM pracuje ve více režimech, vhodných pro různé typy vzorků. V kontaktním režimu je cantilever tažen po povrchu substrátu a vlivem jeho nerovnosti se je vychylován. V bezkontaktním režimu nedochází ke kontaktu sondy a zkoumaného vzorku. Morfologie je určena měřením amplitudy vychýlení rozkmitané sondy.[26, 27]



Obr. 4.4 Schéma mikroskopu atomárních sil, převzato a upraveno [28]

4.2.3 Energiově disperzní spektroskopie

Energiově disperzní spektroskopie (EDX – energy dispersive X-ray spectroscopy) je metoda stanovující kvalitativní i kvantitativní složení zkoumaného vzorku. Při interakci urychlených elektronů, viz SEM, se substrátem se uvolňuje charakteristické rentgenovo záření, jako další z typu signálů. Při interakci PE svazku se substrátem dochází k vyražení elektronu ze subvalenční sféry, tedy vzniká elektronová díra, která je zaplněna přeskokem některého elektronu z energeticky vyšší sféry, viz Obr.4.5. Tyto přeskoky jsou doprovázeny vyzářením RTG fotonu o energii odpovídající rozdílu energetických hladin charakteristického pro daný prvek. Peaky v EDX spektru odpovídají energetickému rozložení naměřených fotonů charakterizujících zastoupené prvky a jejich četnost, tedy výška peaku je úměrná koncentracím prvků v analyzovaném vzorku. [29]

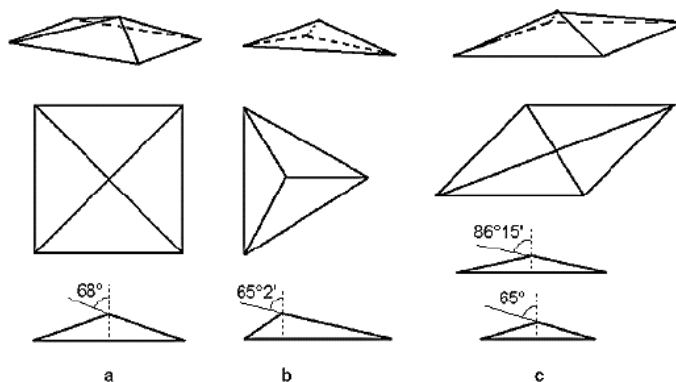


Obr. 4.5 Princip vzniku charakteristického RTG záření[30]

4.3 Mikrotvrdost

Tvrdost materiálu je definována jako odpor materiálu vůči vnikání cizího tělesa (indentoru) tvořícího lokální plastickou deformaci. [20, 25]

Indentor je hrot z velmi tvrdého materiálu mající různý tvar, viz Obr. 4.6 (Vickers, Berkovich, Knoop). Výsledky působení hrotu na materiál jsou vyjádřeny jako tvrdost materiálu. [5]



Obr. 4.6 Tvary indentorů: a - Vickers, b - Berkovich, c - Knoop [25]

V případě tenkých vrstev často selhávají běžné metody měření tvrdosti a mikrotvrdosti z důvodu malé hloubky vrstvy. Měření je silně ovlivněno substrátem. Proto se využívají metody měření tvrdosti s velmi malým zatížením tzv. nanotvrdoměry, u kterých je hloubka vtisku pod hodnotou desetiny tloušťky vrstvy. Důležitým faktorem u těchto měření je však geometrie povrchu hrotu, u kterého jsou jakékoliv nepřesnosti znatelné.

➤ *Vickers*

Při měření tvrdosti podle Vickerse se používá diamantový hrot tvaru jehlanu se čtvercovou podstavou s vrcholovým úhlem 136°. Po indentaci měříme střední délku jeho úhlopříček, dle Obr. 4.8. Tuto střední délku dosadíme do vztahu pro výpočet tvrdosti podle Vickerse: zdroj předpisu [31]

$$H_V = 0,189 \cdot \frac{F}{d^2} \quad (4.3.1)$$

Kde F [N] je zatěžovací síla, d [mm] je úhlopříčka vtisku [31].

Při měření se používá síla zatížení v rozmezí od 10 do 1000 N po dobu 10 až 180 s. [25] Tato metoda je v běžné praxi nejpoužívanější pro nepovlakované nástrojové materiály, ale při velmi nízkých zatíženích se využívá i pro měření tvrdosti povlaků.

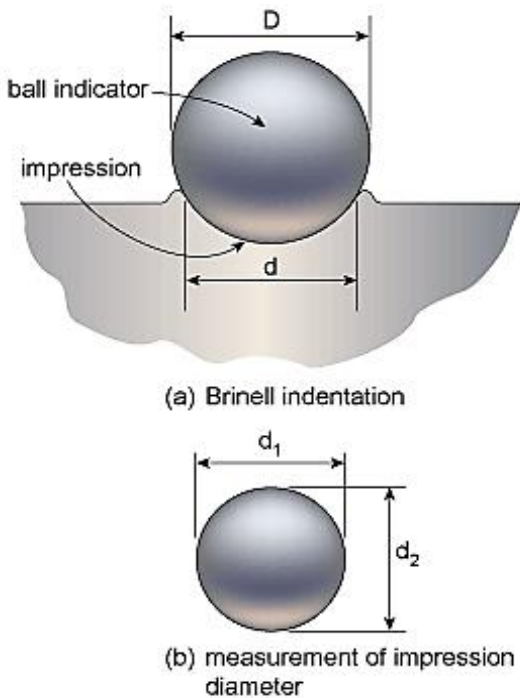
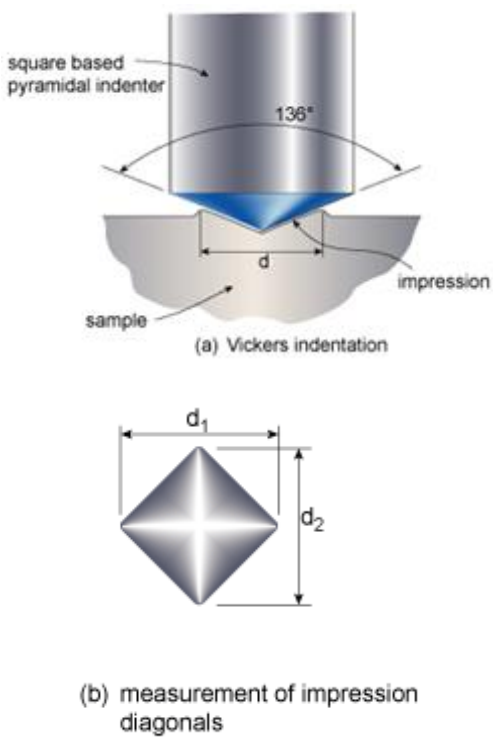
➤ *Brinell*

Při metodě stanovení tvrdosti podle Brinella je indentorem kulička z oceli nebo pro tvrdší materiály ze slinutého karbidu. Prvním vzorcem se určí průměr otlačené plochy výpočtem aritmetického průměru dvou na sebe kolmých průměrů kuličky, viz Obr. 4.7. Tato hodnota se poté dosadí do následujícího předpisu pro výpočet tvrdosti podle Brinella. [25]

$$d = \frac{d_1 + d_2}{2} \quad (4.3.2)$$

$$H_B = \frac{2F}{\pi D(D - \sqrt{D^2 - d^2})} \quad (4.3.3)$$

Kde F [N] je síla, kterou působí indentor, D [mm] je průměr kuličky, d [mm] je průměr otlačené plochy.

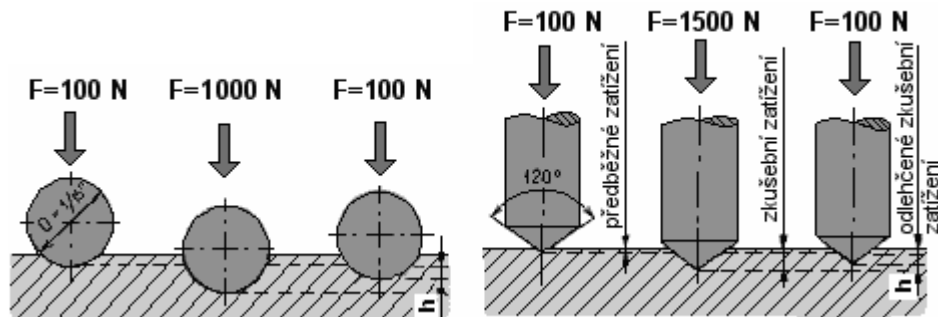
 <p>(a) Brinell indentation</p> <p>(b) measurement of impression diameter</p>	 <p>(a) Vickers indentation</p> <p>(b) measurement of impression diagonals</p>
<p><i>Obr. 4.7 Tvrdost podle Brinella [32]</i></p>	<p><i>Obr. 4.8 Tvrdost podle Vickerse [32]</i></p>

➤ Rockwell

Pro měření tvrdosti Rockwellovou metodou se pro měkké a středně tvrdé materiály používá ocelová kulička a pro tvrdé materiály diamantový kužel s vrcholovým úhlem 120° [5]. Měřítkem tvrdosti je rozdíl hloubky vtisku. Materiál je předběžně zatížen 100 N, poté se během 3 až 6 s zatíží na normalizované celkové zatížení např. 1500 N (100 + 1400 N), následně se zatížení sníží na 100 N. Tvrdost je určena z rozdílu hloubky vtisku h , hloubka vtisku se pohybuje blízko hodnoty 0,2 mm. Princip je možné vidět na Obr. 4.9. [33]

Metoda je určena pro nepovlakované nástrojové materiály, pro měření tvrdosti vrstev ji není možné použít. Rozlišují se 3 normalizované zkoušky podle Rockwella:

- HRA, použit diamantový kužel, zatížení 600 N,
- HRB, použita ocelová kulička, zatížení 1000 N,
- HRC, použit diamantový kužel, zatížení 1500 N



Obr. 4.9 Zkouška tvrdosti podle Rockwella – HRB, HRC [33]

➤ Knoop

Indentorem při použití Knoopovi metody je diamantový jehlan s kosočtvercovou základnou. Jehlan svírá ve směru delší úhlopříčky vrcholový úhel $172^{\circ}30'$ a ve směru kratší úhlopříčky 130° . Tvrdost je stanovena poměrem působící síly a povrchu vtisku [5]. Metoda je vhodná i pro měření tvrdosti povlaků větší tloušťky.

➤ Berkovich

Indentor u měření metody podle Berkoviche má tvar trojbokého jehlanu s vrcholovým úhlem $65,27^{\circ}$. Ostřejší hrotem se dosahuje přesnější kontroly indentačního procesu. Metoda je proto vhodná volba pro měření nanotvrdosti. Tvrdost je určena vzorcem

$$H_{Ber} = \frac{P}{24,5h_c^2} \quad (4.3.4)$$

Kde P [Pa] je přítláčný tlak a h_c [mm] kontaktní hloubka. [34]

4.4 Adhezivně – kohezivní chování

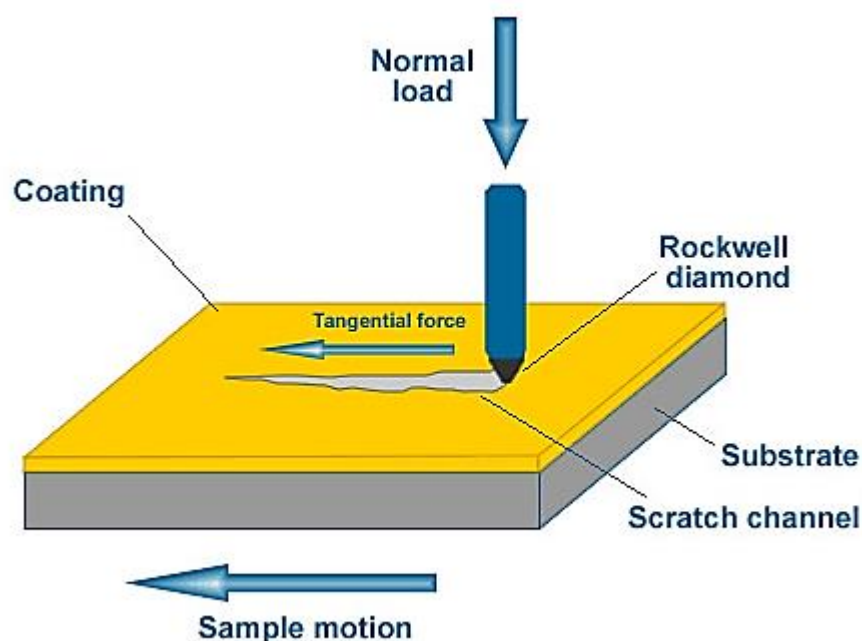
Schopnost dvou materiálů k sobě přilnout ve smyslu přenosu tečných sil způsobenými chemickými či fyzikálními přitažlivými silami ve styku ploch nazýváme adhezí. Koexistence materiálů ve smyslu jejich soudržnosti se nazývá koheze, která je důležitým faktorem např. u multivrstevných systémů.

Zkouška adheze vrstev se nejčastěji provádí dvěma způsoby – vrypovou metodou (Scratch test) a vtiskovou metodou (Mercedes test).

4.4.1 Vrypová metoda

Vrypová metoda (Scratch test) využívá pro měření diamantový hrot tvaru kužele stejně jako metoda měření tvrdosti materiálu podle Rockwella (HRC).

Adheze je charakterizována přítlakovou silou, která se mění lineárně nebo skokově, se působí na vrstvu do té doby, dokud nedojde k jejímu odtržení od substrátu. [15, 25] Schéma Scratch testu je možné vidět na Obr. 4.10.



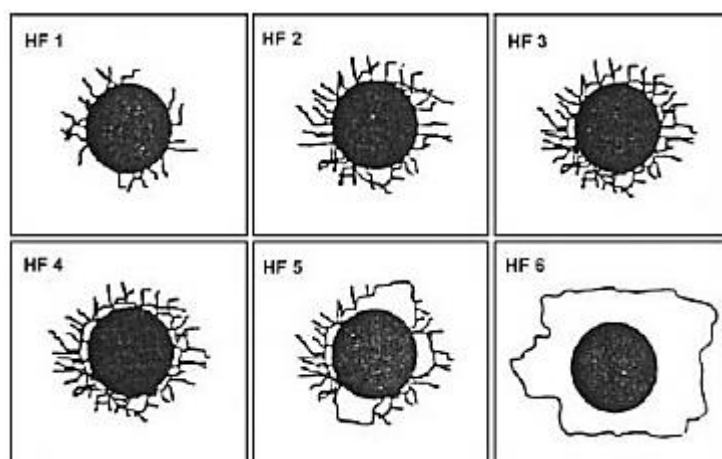
Obr. 4.10 Princip vrypové metody (Scratch test) [35]

Určení adheze podle vzhledu stopy je složité a nepřesné. Proto se používá následujících dvou metod. Výsledky získané těmito metodami slouží pouze jako porovnávací měření. [15, 36]

- Metoda měření akustických emisí – principem je snímání akustických vibrací měřeného vzorku, které při porušení vrstvy prudce vzrostou.
- Metoda měření koeficientu tření – podobně jako u předchozí metody dochází ke změně koeficientu tření.

4.4.2 Vtisková metoda

Vtiskovou metodou (Mecedes test) se měří síla adheze statickým působením Rockwellova indentoru (kužel, koule) zatěžovací silou 1500 N. V materiálu dochází k vnitřnímu pnutí a vzniku trhlin. Trhliny jsou poté za pomoci optického mikroskopu vyhodnoceny podle charakteristické tabulky HF1 až HF6, viz Obr. 4.11. [37, 38]



Obr. 4.11 Tabulka pro hodnocení adhezivního chování [38]

4.5 Tribologie

Tribologie se zabývá vzájemným působením dvojice stýkajících se materiálů a jejich chování ve vzájemném pohybu. Styčné materiály na sebe vzájemně působí, dochází ke tření a tedy i k opotřebení. Třením materiálů dochází ke ztrátě mechanické energie. [15, 39]

Měření tribologických vlastností se provádí tribometrem metodami „Pin-on-disc“ nebo „Ball-on-disc“, viz Obr.4.12. Předem definovanou silou se působí pinem či kuličkou na testovaný materiál. Testovaný materiál je umístěn v držáku, který se otáčí určenou rychlostí (ot/min). Koeficient tření μ [-] je určen poměrem síly třecí F_t [N] a síle normálové F_N [N]. [15, 39]

$$\mu = \frac{F_t}{F_N} \quad (4.5.1)$$

Opotřebení je dáno úbytkem hmotnosti materiálu na pinu (kuličce) a disku, tedy objem odebraného materiálu kulového vrchlíku kuličky a drážce disku. Objem opotřebení kuličky V_{pin} [m³] je stanoven z předpisu

$$V_{pin} = \frac{\pi A^3 B}{32D} \quad (4.5.2)$$

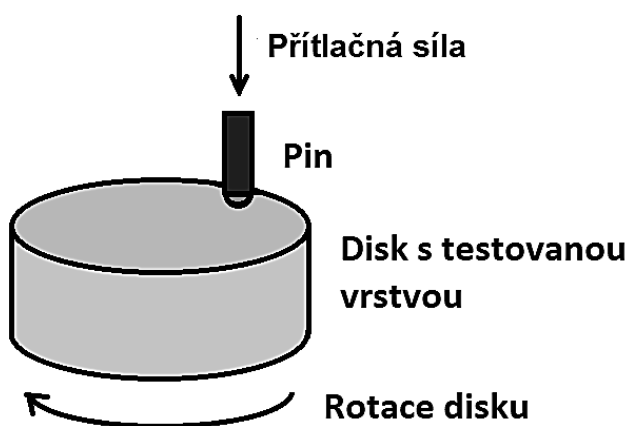
kde A [m] je nejmenší průměr vydřené stopy vzorku, B [m] je průměr stopy v kolmém směru na A , D [m] je průměr kulového vzorku. Objem opotřebení disku V_{disk} [m³] je dán vztahem

$$V_{disk} = \frac{\pi r(S_1 + S_2 + S_3 + S_4)}{2} \quad (4.5.3)$$

kde r [m] je poloměr středu kruhové brusné stopy, S_1 až S_4 [m²] plochy 4 příčných výřezů rovnoměrně rozmístěných kolem kruhové brusné stopy. [40]

Měření závisí silně na okolních podmínkách, výběr některých podmínek [39]:

- Fyzikální vlastnosti vzorku a testovací kuličky
- Okolní podmínky – teplota, vlhkost, mazivo
- Testovací doba, počet cyklů
- Přítlačná síla



Obr. 4.12 Princip metody Pin-on-disc, převzato a upraveno [25]

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Experimentální část byla provedena na Ústavu pro nanomateriály, pokročilé technologie a inovace, v laboratořích Oddělení pro přípravu a analýzu nanostruktur.

5 Materiál

Vrstvy byly nanесeny na substráty z oceli ČSN 19 830 (HSS), ČSN 19 552 (spec. označení ocelí viz. další popis) a slinutý karbid (WC – karbid wolframu), viz Obr.5.1.



Obr. 5.1 Ukázky substrátů, zleva SK, 19552, 19830(HSS)

- ČSN 19 830, ISO 4957, DIN 17350-80, W. Nr. 1.3343, značka HS6-5-2 C

Jedná se o běžnou rychlořeznou ocel s chemickým složením jež je popsáno v Tab.5.1. Patří do kategorie molybden-wolframových ocelí vykazující vysokou houževnatost.

Tab. 5.1 Chemické složení HSS (ČSN 19 830), převzato a upraveno [41]

Prvek	C	Mn	Si	P	S	Cr	Mo	W	V
Hmot. %	0,86 až 0,94	max 0,40	max 0,45	max 0,030	max 0,030	3,80 až 4,50	4,70 až 5,20	5,90 až 6,70	1,70 až 2,10

Chemické složení bylo ověřeno pomocí SEM, s vyloučením prvku C, který při stanovení touto metodou nelze správně stanovit. Tab.5.2

Tab. 5.2 Chemické složení HSS určené pomocí SEM

Prvek	Fe	Si	Cr	Mo	W	V
Hmot. %	83,42 ± 0,23	0,21 ± 0,05	4,21 ± 0,09	4,01 ± 0,14	6,56 ± 0,17	1,60 ± 0,07

- ČSN 19 552, ISO 4957, DIN 17350-80, W. Nr. 1.2343, značka X37CrMoV5-1

Tato ocel patří vzhledem ke svému složení mezi chrom-molybdenové ocele. Obsahem legur se řadí ke středně legovaným ocelím. [42]

Chemické složení ČSN 19 552 uváděné ve zdroji, viz Tab. 5.3.

Tab. 5.3 Chemické složení ČSN 19 552, převzato a upraveno [43]

Prvek	C	Mn	Si	Cr	Mo	V	P	S
Hmot. %	0,32 až 0,42	0,20 až 0,50	0,80 až 1,20	4,50 až 5,50	1,10 až 1,60	0,35 až 0,60	max 0,030	max 0,03

Chemické složení (SEM) stejně jako v předchozím případě bylo určeno při vyloučeném prvku C. Tab.5.4.

Tab. 5.4 Chemické složení ČSN 19 552 určené pomocí SEM

Prvek	Fe	Mn	Si	Cr	Mo	V
Hmot. %	91,98 ± 0,18	0,47 ± 0,09	0,96 ± 0,04	5,18 ± 0,09	1,11 ± 0,11	0,30 ± 0,06

- Slinutý karbid

Využitý slinutý karbid měl neznámé označení. Jeho složení bylo zjištěno metodou EDX (SEM) a je uvedeno v Tab.5.5.

Tab. 5.5 Chemické složení slinutého karbidu

Prvek	C	Cr	Co	W
Hmot. %	8,55	0,44	9,5	81,51

6 Příprava vzorků

- ČSN 19 830 (HSS), ČSN 19 552

Vzorky byly nařezány z tyče o průměru cca 20 mm a tloušťce cca 5 mm.

Vzorky byly umístěny do automatické leštičky Tegramin – 25 od firmy Struers, viz Obr.6.1. Tento přístroj využívá technologii magnetických disků (MD) se specifickým povrchem – diamantové částice zalité v pryskyřici. Pro hrubé až jemné broušení byla využita řada disků s označením MD Piano (220, 500, 1200, 2000, 4000), kde vyšší číslo odpovídá jemnější zrnitosti, při stálém chlazení vodou. Pro jemné leštění byl zvolen kotouč MD Mol s přídavkem diamantové suspenze (DIA DUO) o hrubosti zrna 1 μm .



Obr. 6.1 Automatická leštička Struers Tegramin - 25

- Karbid wolframu (slinutý karbid)

Karbid wolframu byl dodán ve formě obdélníkových placiček (cca 25 mm x 15 mm). Na manuální leštičce pokryté sametem byly vzorky leštěny za pomoci diamantové pasty o zrnitosti 7 μm a 3 μm za současného zvlhčování ethanolem (70%). Leštění každého vzorku trvalo 20-30 minut.

7 Parametry depozice

Před umístěním vzorků do depoziční komory byly vzorky očištěny v acetonu (propan-2-on) a ultrazvukové čističce.

Poté byly umístěny do depoziční komory RF PACVD/MS, viz Obr.7.1, kdy byly vzorky dočištěny a povrch připraven na depozici leptáním v argonové plasmě s parametry uvedenými v Tab.7.1.



Obr. 7.1 Depoziční komora RF PACVD/MS, na obrázku vlevo

Tab. 7.1 Parametry leptání v argonové plasmě

U_B [V]	p [Pa]	průtok Ar [sccm]	t [min]
-900	4	10	60

Dále byl na vzorky nanesen titan s parametry depozice Tab.7.2. a vytvořen TiC gradient, kde v intervalu (30 s) byl zvyšován průtok plynu (CH_4) o jednotku ($\text{sccm} = \text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) a snižován výkon magnetronu (s intervalem 30 s) o cca 0,5% (odpovídá zhruba 50 W) do dosažení hodnoty 800 W. Vytváření této mezivrstvy vychází z praxe, důvodem je zvýšení adheze nanášené vrstvy DLC.

Tab. 7.2 Parametry tvorby TiC gradientu

U _B [V]	p [Pa]	průtok Ar [sccm]	t [min]
-300	1,3	10	15
		průtok CH ₄ [sccm]	t [min]
		4	0,5
		5	0,5
		6	0,5
		7	0,5

Depozice DLC (diamond-like carbon) vrstvy probíhala při předem stanovených parametrech viditelných v Tab.7.3, lišící se tlakem přítomným v komoře. Tlak v komoře ovlivní rychlost růstu vrstvy, koeficient tření a tvrdosti. Při nižším tlaku se projeví vyšší tvrdost, vyšší koeficient tření a pomalejší růst vrstvy. Při vyšší naopak nižší tvrdost, nižší koeficient tření a rychlejší růst vrstvy. Tvrdost a koeficient tření je u DLC vrstvy stanoven poměrem sp^3 vazeb odpovídající modifikaci diamantu (tvrdost) a sp^2 vazeb odpovídající modifikaci grafitu (koeficient tření).

Tab. 7.3 Depoziční parametry nanášených DLC vrstev

Vrstvy	U _B [V]	p [Pa]	průtok CH ₄ [sccm]	t [min]
DLC_1	-600	10	20	60
DLC_2	-600	20	20	60
DLC_3	-600	15	20	60
DLC_4	-600	5	20	90

U_B [V] značí předpětí na vzorku, p [Pa] tlak v komoře, t [min] čas procesu
a P_M [W] výkon magnetronu.

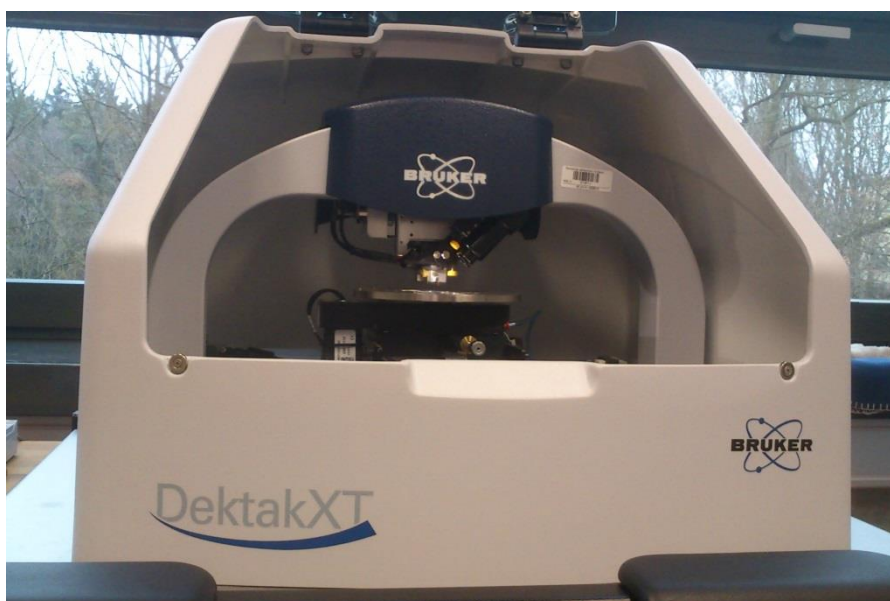
8 Vyhodnocení vlastností vrstev

V této kapitole jsou zahrnuty numerické a grafické výsledky provedených experimentů.

8.1 Tloušťka a chemické složení vrstvy

- Tloušťka vrstvy

Tloušťka vrstvy byla stanovena měřením na mechanickém profilometru DektakXT firmy Bruker, viz Obr.8.1, pro vzorky, u kterých byla při procesu depozice vrstvy přítomna maska (křemičitá destička), tedy měření odpovídá principu metody stanovení tloušťky vrstvy „alfa-step“. Bylo provedeno 40 měření pro každý vzorek, ze kterých byla aritmetickým průměrem vypočtena průměrná tloušťka vrstvy. Výsledné hodnoty jsou vyneseny v Tab.8.1 s charakteristickými parametry depozice.



Obr. 8.1 Mechanický profilometr DektakXT firmy Bruker

Tab. 8.1 Tloušťka vrstev určená mechanickým profilometrem

Vzorek	Tloušťka vrstvy [nm]	Doba depozice [min]	Tlak [Pa]
HSS_1	1138 ± 204	60	10
HSS_2	1262 ± 149	60	20
HSS_3	1317 ± 150	60	15
HSS_4	1142 ± 129	90	5
19552_1	1143 ± 36	60	10
19552_2	1217 ± 43	60	20
19552_3	1280 ± 164	60	15

Tloušťka některých vrstev byla měřena i na SEM, odpovídající hodnoty jsou zaneseny v Tab.8.2 a příklad vyhodnocení na Obr.8.2.

Tab. 8.2 Tloušťka vrstvy určená SEM

Vzorek	DLC [nm]	Ti/TiC [nm]	Celková tloušťka [nm]	Doba depozice [min]	Tlak [Pa]
HSS_1	1076 ± 10	138 ± 10	1214 ± 10	60	10
HSS_2	1331 ± 10	139 ± 10	1470 ± 10	60	20
HSS_3	1300 ± 10	143 ± 10	1443 ± 10	60	15
19552_2	1322 ± 10	152 ± 10	1474 ± 10	60	20

Tloušťka vrstev byla měřena i metodou kalotest, kde byla pomocí ocelové koule (R = 15 mm) vydřena vrstva až na substrát, parametry vydřeného kulového vrchlíku byly poté vyhodnoceny na optickém mikroskopu, z nichž byla spočtena tloušťka vrstev. Naměřené hodnoty jsou zaneseny v tabulce Tab.8.3. a příklad vyhodnocení na Obr.8.3.

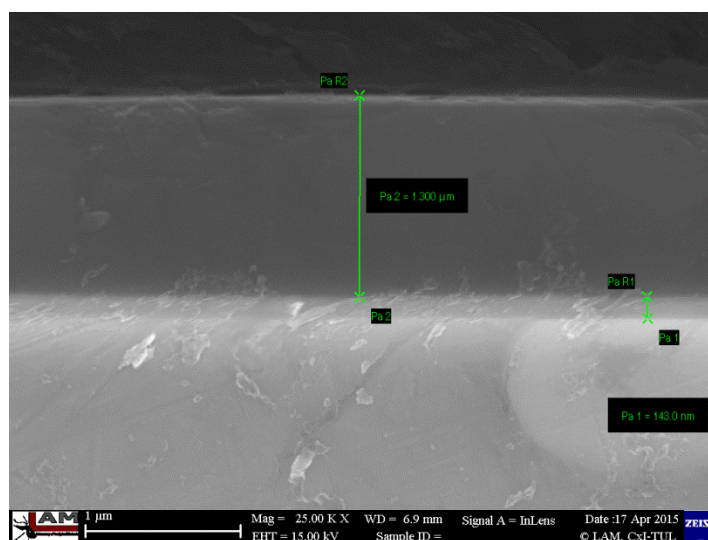
Tab. 8.3 Tloušťka vrstvy určená metodou kalotest

Vzorek	DLC [nm]	Ti/TiC [nm]	Celková tloušťka [nm]	Doba depozice [min]	Tlak [Pa]
HSS_1	854	220	1074	60	10
HSS_2	1080	246	1326	60	20
HSS_3	1025	309	1334	60	15
HSS_4	798	234	1032	90	5
19552_1	730	293	1024	60	10
19552_2	1121	220	1341	60	20
19552_3	1201	225	1426	60	15

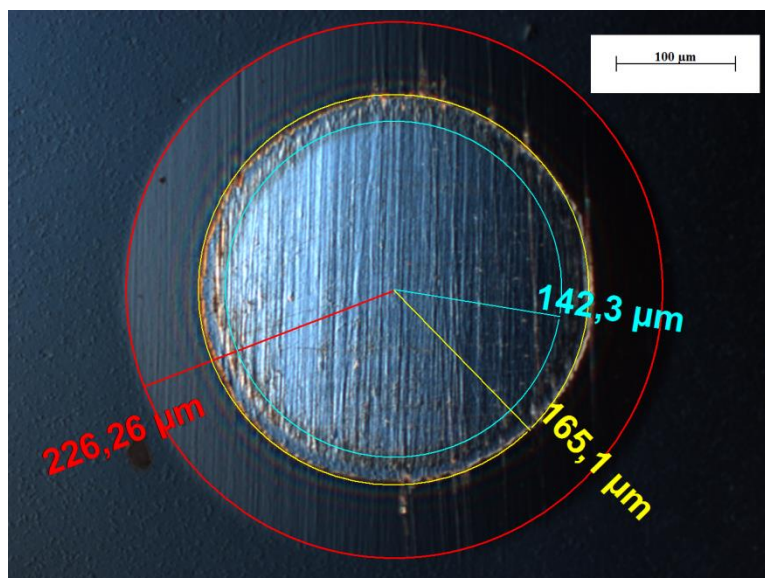
Při porovnání metod dostaneme nejpřesnější hodnoty při použití SEM. Nicméně pro toto určení je zapotřebí provést sadu úkonů (metalografický řez, zalití do vodivého dentakrylu, leštění). Chyba měření je dána především vyhodnocením operátorem přístroje. Chyba stanovení 1pixelu snímku při zvětšení 25000 odpovídá cca 4,5 nm.

Měření na mechanickém profilometru dává přibližné hodnoty tloušťky vrstev. Hlavními výhodami jsou nenáročnost metody na přípravu vzorků, jednoduchá obsluha, rychlé vyhodnocení a relativně přesné měření. Tyto výhody dělají z mechanického profilometru vhodný nástroj pro první přiblížení při měření tloušťky vrstev.

Měření metodou kalotest se ukázalo jako velmi přesné a rychlé, nicméně pro vyhodnocení je nutné využít optického mikroskopu. Výhodou oproti mechanickému profilometru je možnost měření tloušťky mezivrstev. Chyby do vyhodnocení mohou být zaneseny špatným optickým vyhodnocením (např. přechod ocel – titan).



Obr. 8.2 Tloušťka vrstvy určená pomocí SEM, vzorek HSS_3, {naměřené hodnoty 1300; 143 nm}



Obr. 8.3 Tloušťka vrstvy určená metodou kalotest, vzorek HSS_4, {naměřené hodnoty 226,26; 165,1; 142,3 μm}

- Chemické složení vrstvy

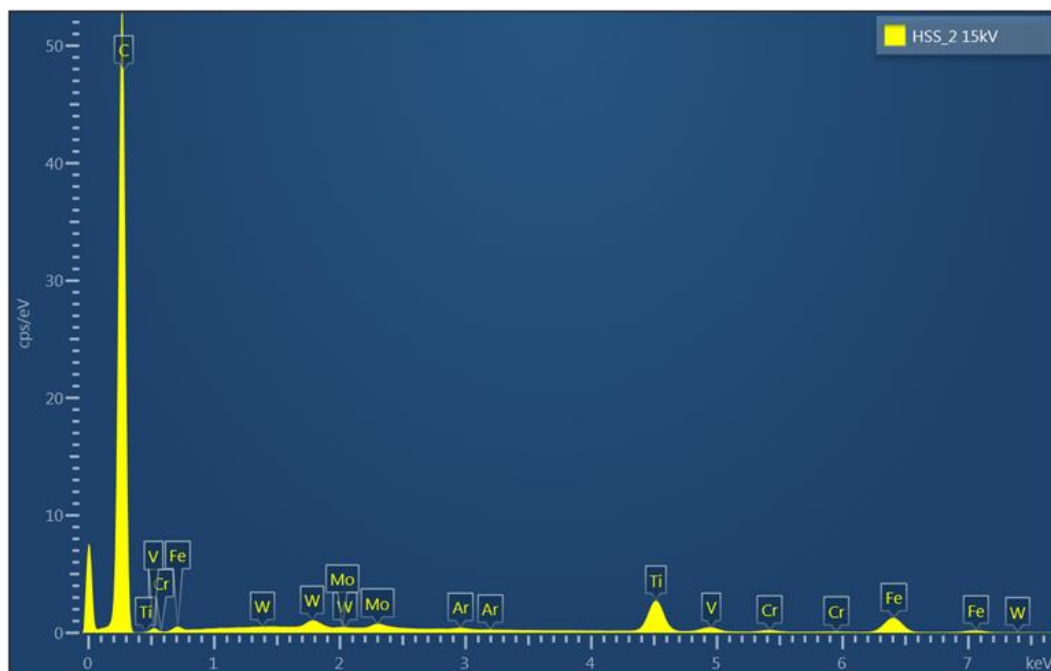
Chemické složení bylo testováno metodou EDX přístrojem CARL ZEISS Ultra Plus s detektorem Oxford Instruments X-Max 20, viz Obr.8.4. Typický příklad spektra vrstev s použitým urychlovacím napětí 15 kV je vyobrazeno na Obr.8.5 odpovídající chemickému složení z Tab.8.4. Z tabulky je patrný majoritní podíl uhlíku odpovídající zkoumané vrstvě, zbývající prvky odpovídají prostupu elektronového svazku vrstvou a jejich interakci se substrátem. Z měření je patrné, že došlo i k částečnému zabudování Argonových atomů do struktury.

Tab. 8.4 Složení vzorku určené metodou EDX, odpovídající vzorku HSS_2

Prvek	C	Ar	Ti	V	Cr	Fe	Mo	W
Hmot. %	77,47 ± 0,22	0,21 ± 0,03	8,73 ± 0,11	0,29 ± 0,07	0,73 ± 0,06	10,20 ± 0,16	1,00 ± 0,09	1,37 ± 0,10

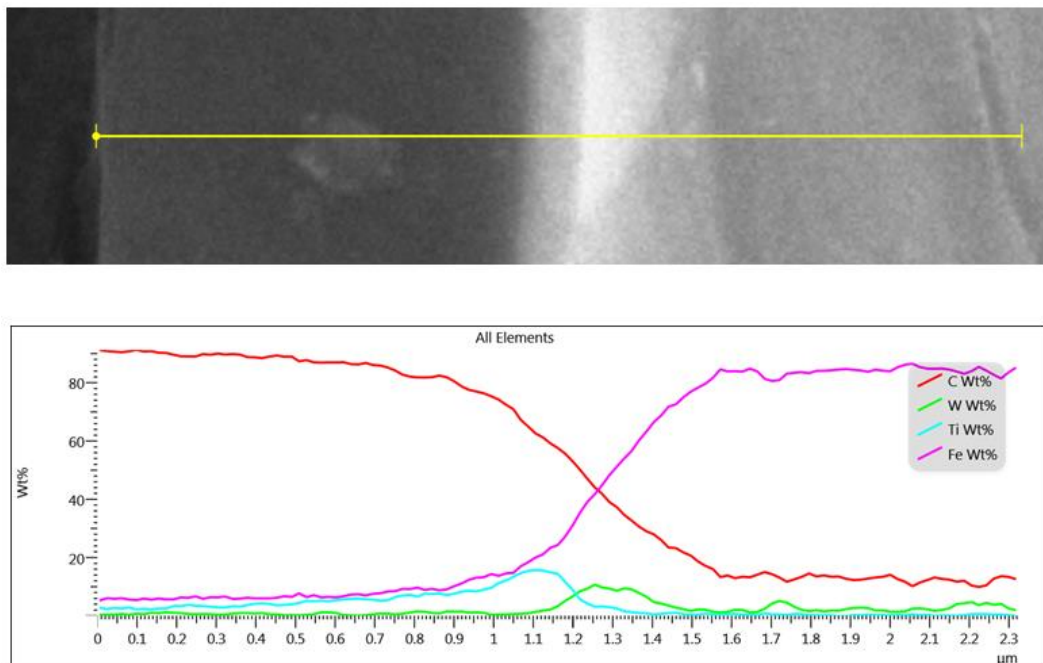


Obr. 8.4 Elektronový mikroskop CARL ZEISS Ultra Plus s detektorem Oxford Instruments X-Max 20



Obr. 8.5 Spektrum EDX odpovídající složení vzorku HSS_2

Pomocí EDX bylo stanoveno koncentrační průběh složení vrstvy řezu vzorku pomocí liniové analýzy EDX, viz Obr.8.6 kde substrát je charakterizován prvky Fe a W (ostatní byly zanedbány).



Obr. 8.6 Koncentrační průběh prvků pro liniovou analýzu (SEM), pro řez vzorku HSS_2

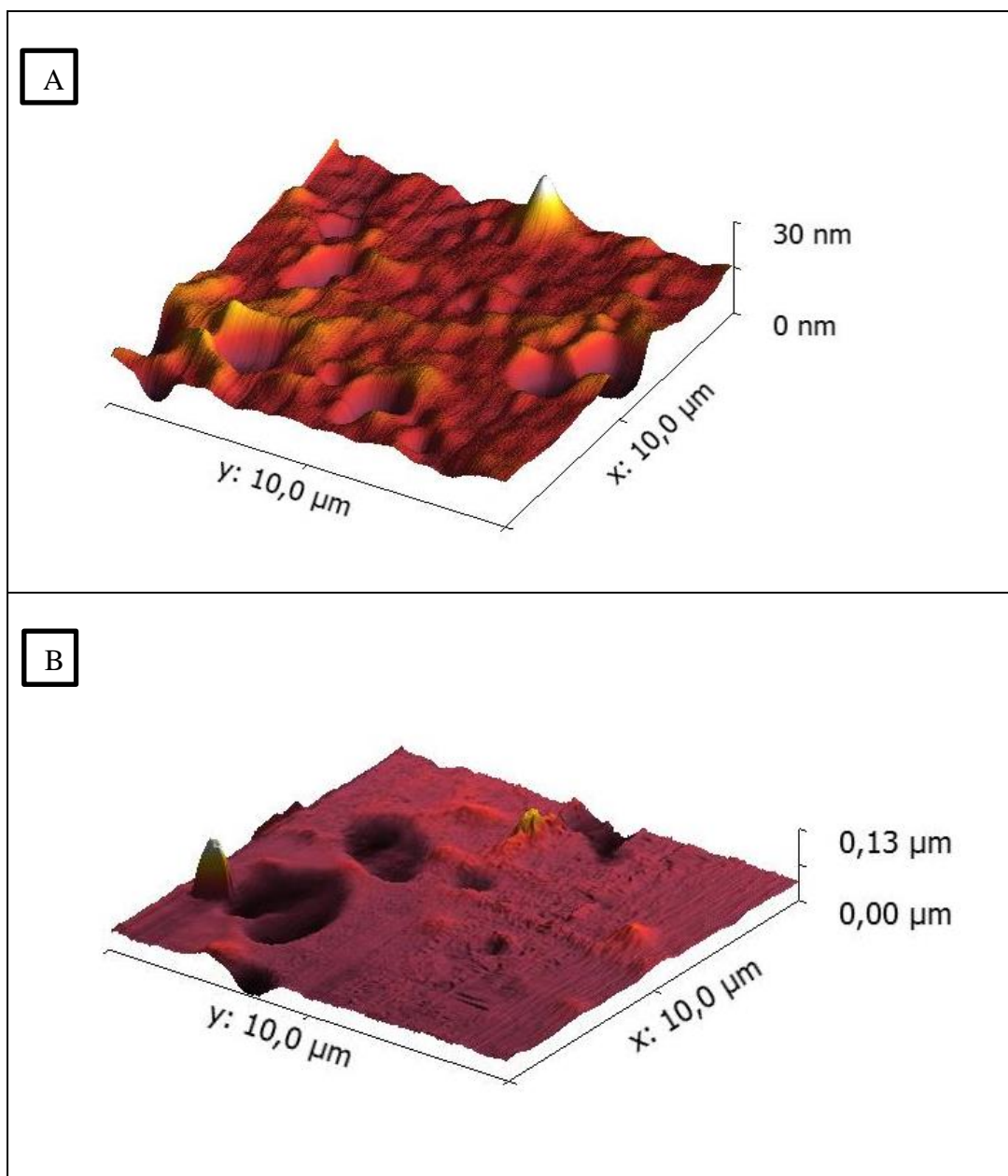
8.2 Topografie povrchu vrstev

Drsnost vrstev byla zkoumána pomocí AFM (Atom Force Microscopy – mikroskop atomárních sil) s označením Nanowizard III od firmy JPK Instruments, viz Obr.8.7.



Obr. 8.7 Mikroskop atomárních sil Nanowizard III od firmy JPK Instruments

Drsnost vzorků byla naměřena na vybraných oblastech vzorků s plochou $1\ \mu\text{m}^2$ ($1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$) a $100\ \mu\text{m}^2$ ($10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$) a vyhodnocena pomocí programu Gwyddion 2.40. V Tab.8.5 jsou vyneseny hodnoty střední drsnosti (plošné drsnosti) R_a (Sa) v nanometrech. Příklady 3D povrchů jsou pro vybrané vzorky na Obr.8.8 pro plochu $100\ \mu\text{m}^2$.



Obr. 8.8 Příklady 3D povrchů vrstev A) HSS_2, B) HSS_4

Tab. 8.5 Naměřené hodnoty drsností v nanometrech, šedá barva značí povlakované vzorky

Vzorek	Ra[nm]	COF [-]	p[Pa]
HSS_4	6	0,089	5
HSS_1	11	0,090	10
HSS_3	3	0,055	15
HSS_2	2	0,033	20
19552_1	1	0,071	10
19552_3	3	0,031	15
19552_2	2	0,080	20
HSS	11	0,89	
19552	11	0,65	
SK	13		

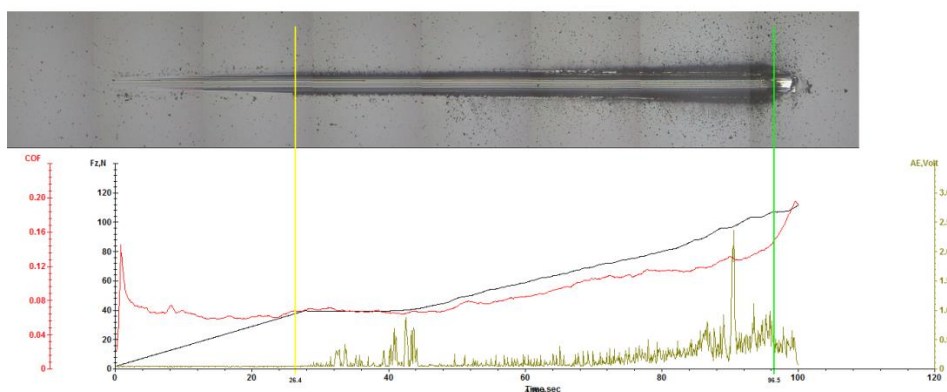
8.3 Adheze vrstev

Adheze vzorků byla zkoumána přístrojem firmy Brucker, UMT-1 (rozsah senzoru: 2 - 240 N) metodou Scratch test, viz Obr.8.9.



Obr. 8.9 Scratch tester UMT-1 od firmy Bruker

Provádí se vryp diamantovým hrotem o délce dráhy 5mm (čas 100 s) s lineárně zvětšující se silou 2 až 150 N. Výsledky byly vyhodnoceny z výstupů (viz. Obr. 8.10) dle [44], při porovnání naměřených dat – akustická emise, změna koeficientu tření, optické vyhodnocení, byl stanoven čas narušení vrstvy a následně odečtena příslušná kritická přitlačná síla nutná k odtržení vrstvy. Pro všechna měření byly vyznačeny dvě oblasti: L_{c1} odpovídá místu prvního narušení vrstvy a L_{c3} odpovídá úplnému odtržení vrstvy, kde dochází k odhalení substrátu. Chování vrstev L_{c2} není pro účel této práce nezbytné, proto nebylo vyhodnoceno.



Obr. 8.10 Výstup Scratch testu s vyhodnocením, pro vzorek HSS_4

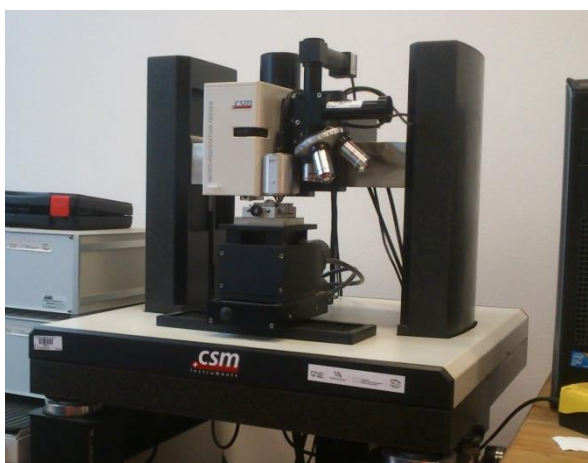
Hodnoty ze Scratch testu jsou popsány v Tab.8.6. Barevně zvýrazněná data v tabulce mají největší vliv na výpočet odchylky měření (možný vliv rozdílné tloušťky vrstvy v místě testu). Pro jednotnost vyhodnocení však byly ponechány.

Tab. 8.6 Hodnoty kritických sil určených Scratch testem

Vzorek	F_z [N]	L_{c1} [N]	F_z [N]	L_{c3} [N]
HSS_1	18	18 ± 1	58	75 ± 15
	18		80	
	18		86	
HSS_2	18	20 ± 2	97	94 ± 3
	22		93	
	21		92	
HSS_3	18	19 ± 2	74	72 ± 16
	20		86	
	18		55	
HSS_4	28	31 ± 7	79	97 ± 16
	38		107	
	27		105	
19 552_1	8	10 ± 2	22	46 ± 22
	12		57	
	10		60	
19 552_2	9	13 ± 4	62	62 ± 3
	16		64	
	13		59	
19 552_3	13	13 ± 1	57	62 ± 7
	13		60	
	14		70	

8.4 Tvrdost vrstev

Ke zjištění tvrdosti substrátu byl využit CSM Instruments Indentation Microhardness tester a pro zjištění tvrdosti vrstev připojený CSM Instruments Indentation Nanohardness tester, viz Obr.8.11.

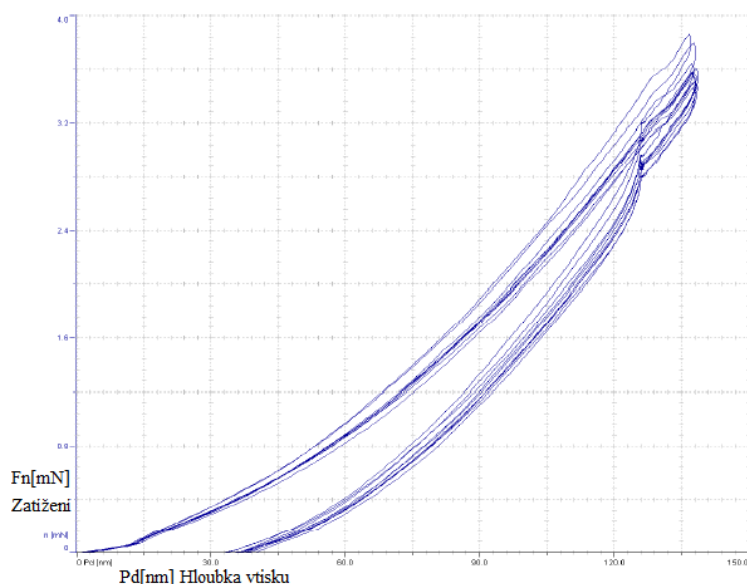


Obr. 8.11 Micro/Nanohardness Indentation tester of firmy CSM Instruments

Tester využívá diamantový hrot typu Berkovich. Na každém vzorku bylo provedeno 10 indentačních testů pro měření nanotvrdosti. Maximální hloubka vpichu byla nastavena na 10 % ze střední tloušťky vrstvy. Z výsledné zatěžovací křivky bylo možné stanovit střední hodnotu tvrdosti a Youngův modul pružnosti. Naměřená data jsou uvedena v Tab.8.7 a příklad odpovídající zatěžovací křivky pro jeden vzorek na Obr.8.12.

Tab. 8.7 Naměřené hodnoty nano/mikrotrvdoměrem, šedá barva značí povlakované vzorky

Materiál	Mikrotrvrdost [HV]	Mikrotrvrdost [MPa]	Youngův modul pružnosti [GPa]	p_{dep}[Pa]
HSS_1	1343 ± 105	14501 ± 1129	107 ± 5	10
HSS_2	1220 ± 68	13169 ± 735	88 ± 4	20
HSS_3	1316 ± 36	14211 ± 389	100 ± 3	15
HSS_4	1438 ± 245	15524 ± 2643	102 ± 11	5
19552_1	1418 ± 27	15315 ± 292	110 ± 2	10
19552_2	1126 ± 48	12162 ± 519	80 ± 2	20
19552_3	1343 ± 25	14505 ± 267	103 ± 2	15
HSS	924 ± 24	9794 ± 258	212 ± 4	
19552	657 ± 26	6958 ± 276	211 ± 6	
SK	1863 ± 63	19738 ± 415	320 ± 7	



Obr. 8.12 Zatěžovací křivka při stanovení tvrdosti, pro HSS_2

8.5 Tribologie

Pro určení tribologických vlastností vzorků byl využit přístroj CETR-Universal Materials Tester (CETR-UMT) od firmy Bruker se silovým rozsahem 0,5 – 50 N, viz Obr.8.13.



Obr. 8.13 CETR-Universal Materials Tester od firmy Bruker

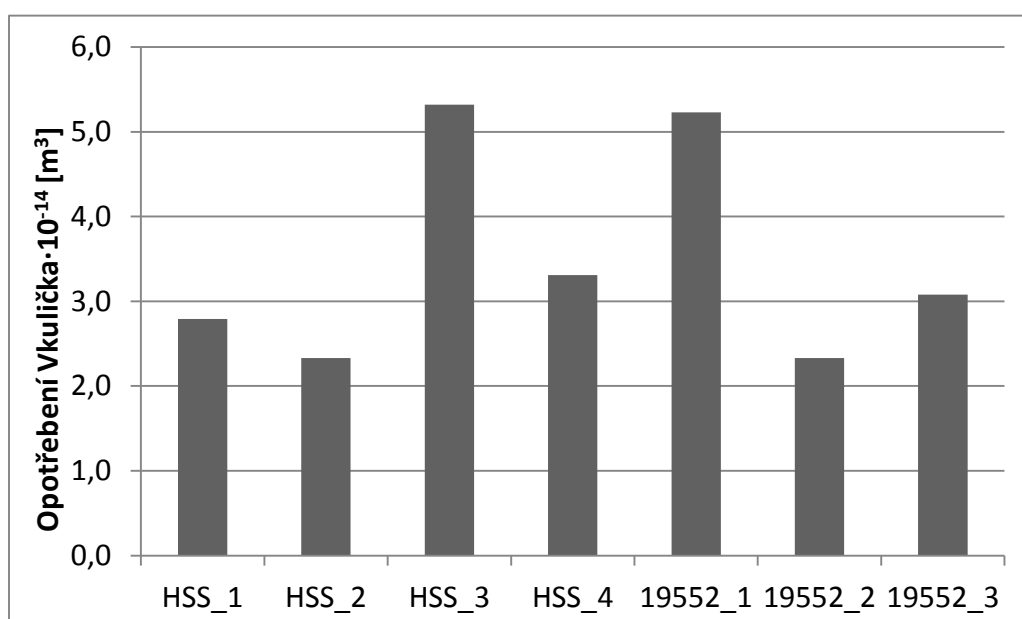
Všechny vzorky byly testovány proti kuličce z oceli s označením ČSN 17 024 a přitlakem 10 N a celkovou délkou dráhy cca 200 m. Další testovaná kulička byla od dodavatele Redhill Precision z materiálu – akrylátové plexisklo (dále jen plexisklo, plexi), viz Tab.8.8, s použitým zatížením 4 N a proměnlivou dráhou kuličky. Dle normy se uvádí opotřebení kuličky v m^3 . Pro možnost porovnání vzorků bylo v tabulce vyčísleno v tisících μm^3 .

Podmínky pro testování (dráha kuličky) dvou materiálů (ocel, plexisklo) jsou odlišné z důvodu charakteru materiálu. Při testování tribologických vlastností pro kuličku z plexiskla s parametry kuličky z oceli by mohlo během testu dojít k prasknutí kuličky a následně poškození přístroje.

Opotřebení disků, vzhledem k povaze profilů viz Obr. 8.18, nebylo vyhodnoceno, výsledky by byly neprůkazné. Profil vzorku HSS_4 nebyl uveden v obrázku (Obr.8.18), protože po tribologickém testu s ocelovou kuličkou nejevil známky opotřebení. Výsledky Opotřebení ocelových kuliček jsou graficky znázorněny v Obr.8.14.

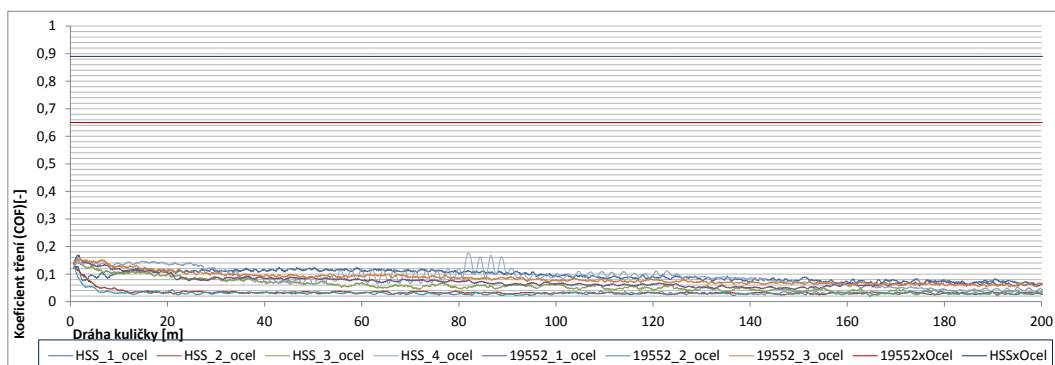
Tab. 8.8 Výsledky tribologických zkoušek

Vzorek	Opotřebení $\cdot 10^3 [\mu\text{m}^3]$		Dráha kuličky [m]		Koeficient tření $\mu [-]$ (test-ocel)
	Kulička(ocel)	Kulička(plexi)	ocel	plexi	
HSS_1	28	1341	200	151	0,090
HSS_2	24	1533	200	68	0,033
HSS_3	54	1506	200	43	0,055
HSS_4	34	3539	200	200	0,089
19552_1	53	940	200	34	0,071
19552_2	24	936	200	146	0,031
19552_3	31	2043	200	64	0,080

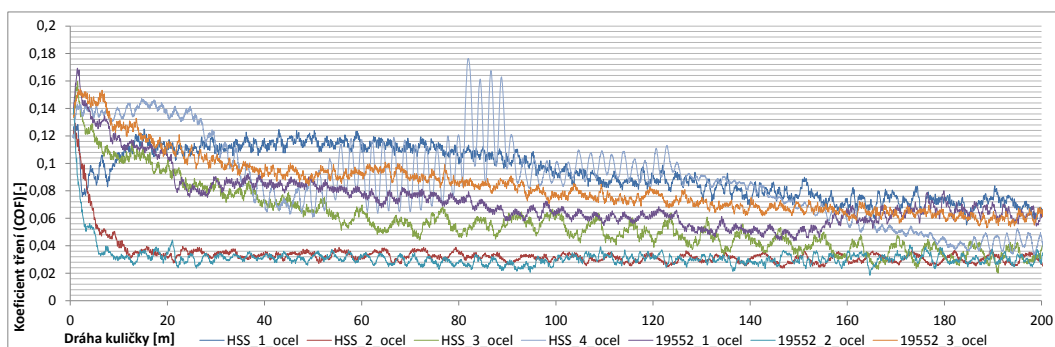


Obr. 8.14 Opotřebení ocelových kuliček (V = objem kulového vrchlíku)

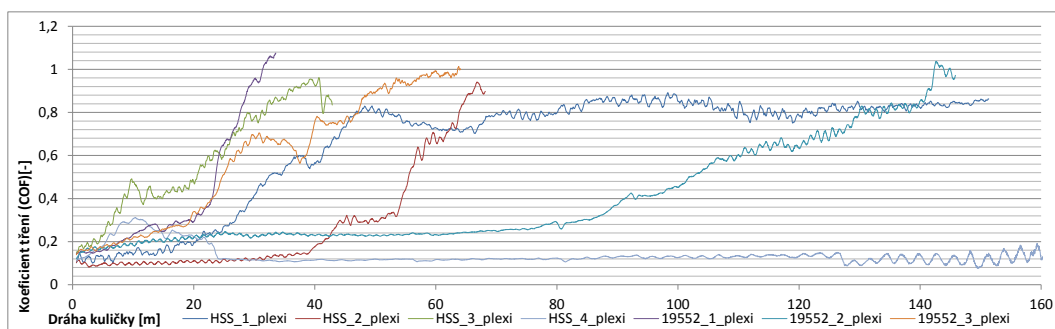
Z naměřených dat byly vytvořeny grafy znázorňující chování koeficientu tření na dráze kuličky. Obr.8.15 shrnuje chování všech vzorků vůči ocelové kuličce s porovnáním koeficientu tření mezi materiály substrátu a kuličky. Obr.8.16 zobrazuje koeficienty tření povlakovaných vzorků vůči kuličce, bez srovnání. Obr.8.17 poté chování vůči kuličce z plexiskla.



Obr. 8.15 Závislost koeficientu tření na dráze kuličky pro všechny vzorky s ocelovou kuličkou s porovnáním COF mezi nepovlak. materiály a kuličkou

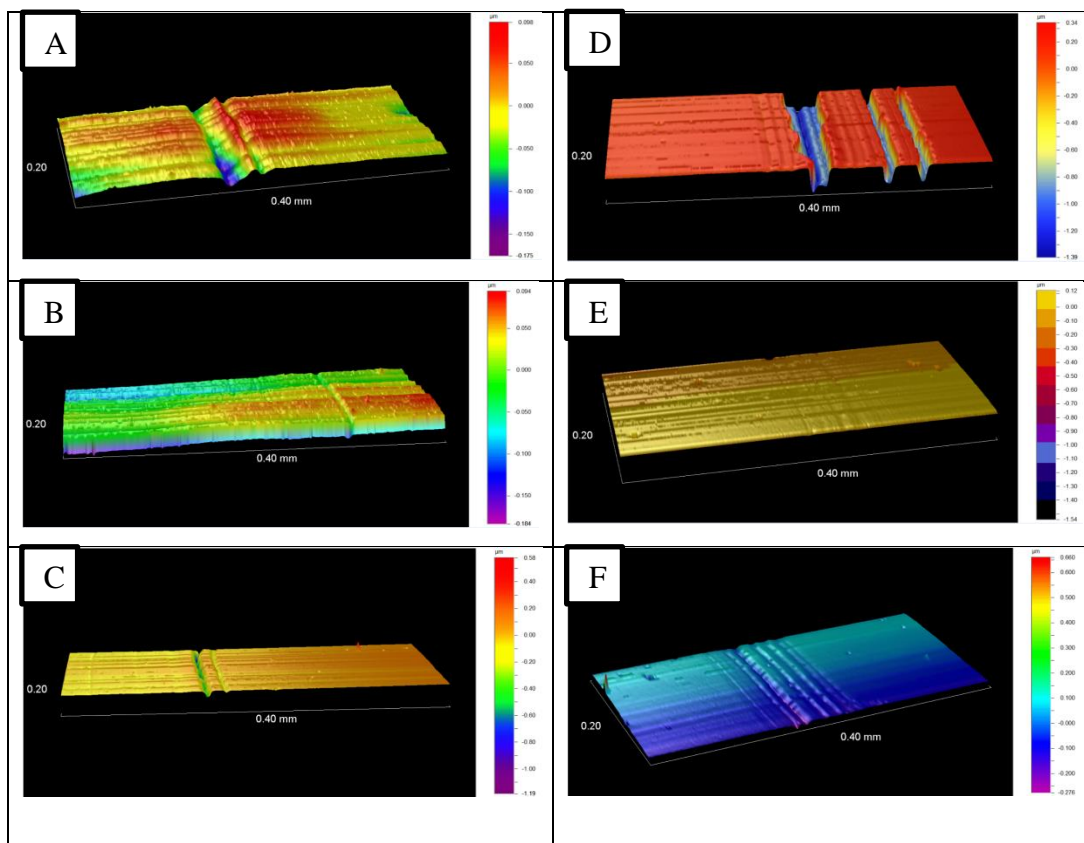


Obr. 8.16 Závislost koeficientu tření na dráze kuličky pro všechny vzorky s ocelovou kuličkou



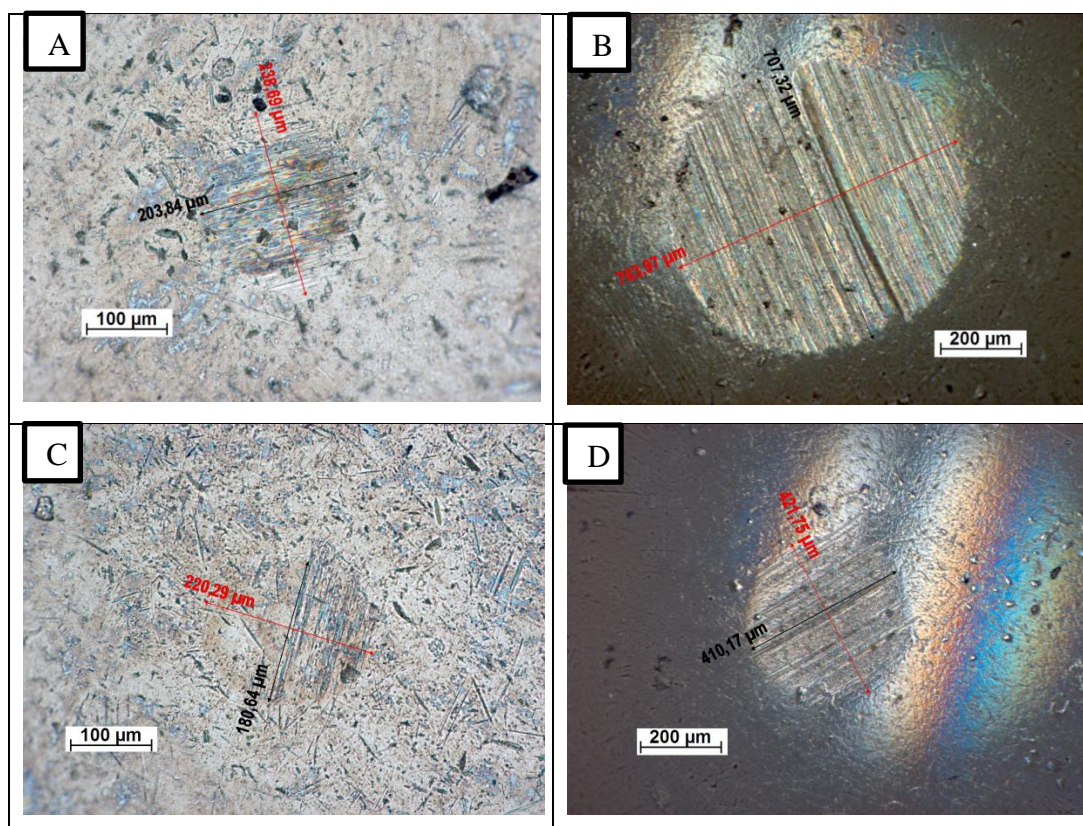
Obr. 8.17 Závislost koeficientu tření na dráze kuličky pro všechny vzorky s kuličkou z plexiskla

Po provedení tribologických testů byly vzorky podrobeny měření na mechanickém profilometru. Profily opotřebení disků jsou znázorněny na Obr.8.18.



Obr. 8.18 Opotřebení vrstev disků – A)HSS_1, B)HSS_2, C)HSS_3, D)19552_1, E)19552_2, F)19552_3

Vzorek HSS_4 vykazoval dobrý koeficient tření při testu s plexisklem. Proto byl tento vzorek vybrán pro srovnání tribologických vlastností s testem v procesní kapalině (PK Hocut 795B). Data ze všech 4 testů vzorku HSS_4 jsou uvedeny v Tab.8.9, tedy průměry kuliček, z nich vypočtené opotřebení a koeficienty tření, pro dráhu kuliček 200 m. Opotřebení kuliček bylo vyhodnoceno na optickém mikroskopu, kde jako příklad byl zvoleno vyhodnocení testů vzorku HSS_4, viz Obr.8.19.

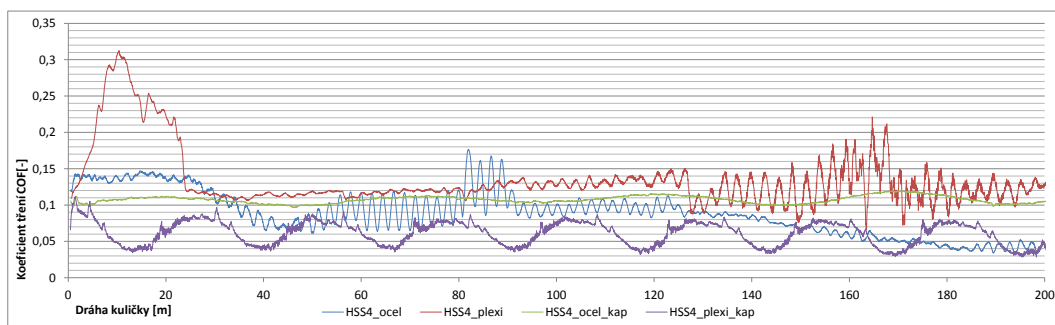


Obr. 8.19 Opotřebení kuličky – A) ocel při optickém zvětšení 200x, B) plexisklo při optickém zvětšení 100x, C) ocel při testu v procesní kapalině (PK Hocut 795B) při optickém zvětšení 200x, D) plexisklo při testu v procesní kapalině (PK Hocut 795B) v procesní kapalině při optickém zvětšení 100x, pro vzorek HSS_4

Tab. 8.9 Tribologické testy vzorku HSS_4

Vzorek	$d_1[\mu\text{m}]$	$d_2[\mu\text{m}]$	Opotřebení $V_{\text{kuličky}} \cdot 10^3 [\mu\text{m}^3]$	$\mu[-]$
HSS_4_oc	239	204	34	0,089
HSS_4_plexi	764	708	3539	0,135
HSS_4_oc_ PKHocut795B	221	181	22	0,107
HSS_4_plexi_ PKHocut795B	422	411	572	0,061

Závislost koeficientu tření pro vzorek HSS_4 pro 4 testy (ocel, plexi, ocel v kapalině, plexi v kapalině) jsou graficky znázorněny v Obr. 8.20. Procesní kapalina odvádí vydrolené částičky a tím stabilizuje proces. Vlnitý průběh může být způsoben křivostí vzorku.



Obr. 8.20 Závislost koeficientu tření na dráze kuličky pro testy se vzorkem HSS_4

9 Diskuze výsledků

V následné kapitole je diskutován vliv rozdílných depozičních parametrů vrstev a vliv rozdílného substrátu na vlastnosti deponovaných vrstev.

Některé testy byly provedeny s autorizovanými pracovníky. Depozice vrstev s Ing. Lukášem Voleským, SEM pod vedením Ing. Pava Kejzlara, Ph.D., tribologie provedena Ing. Totkou Bakalovou, Ph.D.. Ostatní testy (např. AFM, Scratch test, Mikrotvrdost, atd) byly provedeny autorem této práce.

❖ Tloušťka vrstev

Výsledky měření tloušťky vrstev byly měřeny třemi metodami (mechanický profilometr, SEM, kalotest), viz Tab.9.1.

Tab. 9.1 Tabulka měření tloušťky vrstev různými metodami s hodnotami v nanometrech, odchylka brána vůči metodě SEM, x značí neměřené, tedy neporovnatelné vzorky

Vzorek	SEM	Kalotest	Odch. [%]	Profilometr	Odch. [%]
HSS_1	1214 ± 10	1074	11,5	1138 ± 204	6,3
HSS_2	1470 ± 10	1326	9,8	1262 ± 149	14,1
HSS_3	1443 ± 10	1334	7,5	1317 ± 150	8,7
HSS_4	x	1032	x	1142 ± 129	x
19552_1	x	1024	x	1143 ± 36	x
19552_2	1474 ± 10	1341	9,0	1217 ± 43	17,4
19552_3	x	1426	x	1280 ± 164	x

Výsledky profilometru podávají představu o měřené tloušťce, nicméně neposkytují takovou přesnost jako při využití elektronového mikroskopu. Velmi přesná metoda je metoda kalotestu, která přináší výhodu oproti profilometru v možnosti měření mezivrstev. Deviace mechanického profilometru od reálné hodnoty (SEM) dosahuje v případě vzorku 19552_2 cca 17,5%, kde chyba mohla nastat při nastavování vyhodnocujících parametrů. Deviace kalotestu od reálné hodnoty (SEM) je z naměřených porovnatelných vzorků cca 12% u vzorku

HSS_1. Chybu do měření vnáší především optické vyhodnocení (přechod ocel-titan).

Využití analýzy pomocí SEM je také výrazně dražší než zbylé dvě metody. Byla provedena ekonomická kalkulace těchto metod. Pro porovnání byla vyznačena v Tab.9.2 cena analýzy 5 vzorků různými metodami. Z porovnání je vidět, že metody profilometr a kalotest jsou rychlejší a cenově výrazně levnější.

SEM nám potvrzuje předpověď rychlejšího růstu vrstev v závislosti na tlaku při depozici vrstev, tedy větší tloušťku při stejném času depozice. Pro tlaky 10, 15, 20 Pa není rozdíl markantní, znatelný rozdíl pozoruje při nastavení tlaku 5 Pa, kde k vytvoření obdobné tloušťky vrstvy bylo zapotřebí 1,5-násobek času depozice.

Tab. 9.2 Ekonomická kalkulace vyhodnocení tloušťky různými metodami, vyhodnoceno s Ing. Lukášem Voleským

Metoda	Cena [Kč]	Čas procesu [min]	počet vzorků
SEM	2000	60	5
Metalografický výbrus	3000	90	5
Analýza 5 vzorků	5000	150	5
Kalotest	500	60	20
Optický mikroskop	1000	60	15
Analýza 5 vzorků	cca 500	30 až 40	5
Profilometr	1000	60	10 až 15
Analýza 5 vzorků	cca 500	20 až 30	5

❖ Chemické složení vrstev

Chemické složení bylo zkoumáno pro potvrzení tabulkových hodnot složení substrátů. Dále pak pro složení vrstvy, kde byla zjištěna nízká residua atomů Argonu v nanosené vrstvě. Nejvíce vypovídajícím faktorem chemického složení vrstev bylo využití liniové metody testování příčného řezu vzorkem, které udává údaje o hmotnostním koncentračním rozdělení prvků. Charakterizován je přechod mezi substrátem a mezivrstvou z Ti, TiC gradient a DLC vrstva.

❖ Topografie vrstev

Střední plošná drsnost povrchu naměřená pomocí AFM ve většině případů odpovídá koeficientům tření, kde nižší hodnota drsnosti koresponduje s nižší hodnotou koeficientu tření. Tento trend je pozorován u vzorků HSS, u vzorků 19552 tato závislost pozorována není. U AFM je nutné brát v potaz velký vliv okolních podmínek a rušivých vlivů z okolního prostředí na výsledky měření, přístroj je velmi citlivý a rušivé vlivy se umocňují s měřením většího rozlišení.

Tab. 9.3 Tabulka souhrnných hodnot vybraných testů, kde šedou barvou jsou vyznačeny povlakované vzorky

	Drsnost povrchu	Mikrotvrдость	Youngův modul pružnosti	Adheze	COF [-]
Vzorek	R_a [nm]	Vickers [HV]	EIT [GPa]	L_{c3} [N]	test-ocel
HSS_1	11	1343 ± 105	107 ± 5	75 ± 15	0,09
HSS_2	2	1220 ± 68	88 ± 4	94 ± 3	0,033
HSS_3	3	1316 ± 36	100 ± 3	72 ± 16	0,055
HSS_4	6	1438 ± 245	102 ± 11	97 ± 16	0,089
19552_1	1	1418 ± 27	110 ± 2	46 ± 22	0,071
19552_2	2	1126 ± 48	80 ± 2	62 ± 3	0,031
19552_3	3	1343 ± 25	103 ± 2	62 ± 7	0,08
HSS	11	924 ± 24	212 ± 4		
19552	11	657 ± 26	211 ± 6		
SK	13	1863 ± 63	320 ± 7		

❖ Adheze vrstev

Důležitým faktorem charakterizace vrstev jejich adheze k substrátu. Nebyl pozorován žádný trend vlivu odlišných depozičních parametrů na adhezi vrstvy. Za upozornění však stojí nejlepší hodnoty adheze u vrstev s maximální odchylkou vlastností z deponovaných vrstev, tedy (HSS_2, 20 Pa, koeficient tření a HSS_4, 5 Pa, tvrdost). U toho testu se projevil vliv substrátu, kde pro méně legovanou ocel (19 552) byly hodnoty horší, při porovnání s ocelí (19 830) v řádu desítek N, díky lepší difuzi titanu do substrátu. Nejlepší adhezi vykazuje vzorek HSS_4, kde $L_{c3} = 97$ N. Všechny vrstvy dosahují minimálně 2-násobku požadované hodnoty praxe (25 N) pro řezné nástroje, nejlepším případem bylo dosaženo hodnoty až 4x vyšší vzhledem k L_{c3} .

❖ Tvrdost vrstev

Vliv nanesených vrstev je patrný z testu měření tvrdosti. Substrát z oceli 19 830 je očekávaně tvrdší nežli substrát z oceli 19 552. Deponované vrstvy stejných depozičních parametrů však dosahují obdobných vlastností pro oba substráty. Tvrdost pro nejtvrdší z vrstev deponovaných na oba substráty (DLC_1) byla pro 19 830 zvýšena 1,5x, pro 19 552 2,16x oproti tvrdosti substrátu. Youngův modul pružnosti byl snížen s deponovanou vrstvou na poloviční hodnotu oproti substrátu.

Nejvyšší tvrdost však dosahovala vrstva DLC_4 deponovaná pouze pro 19 830 HV = 1438 ± 245 s Youngovým modulem pružnosti = 102 ± 11 GPa. Měření této vrstvy vyšlo s velkou odchylkou způsobenou rozlišností povah (grafitická/diamantová část) vrstvy v dané oblasti. Pro vyhodnocení tvrdosti této vrstvy byly statisticky vyloučeny naměřené výsledky tvrdosti 5000 HV, nejspíše se jednalo o místo se shlukem diamantové konfigurace uhlíku.

❖ Tribologické vlastnosti vrstev

U vzorků byly testovány tribologické vlastnosti, tedy vzájemné působení dvou třecích ploch. Hodnoty koeficientu tření byly vypočteny pouze pro testování s ocelovou (ocel ČSN 17 024) kuličkou, protože dle Obr.8.10 pro kuličku z plexiskla rostl koeficient tření za přípustné meze. Výjimkou byl vzorek HSS_4, který bude rozebrán zvlášť. Na koeficient tření mělo vliv poškození kuličky, tedy změna její geometrie, v kombinaci s přitlakem a vzniklé částčky plexiskla, které poté působily aditivním abrazivním chováním.

Pro vzorky HSS (ČSN 19 830) odpovídá koeficient tření očekávané závislosti na tlaku při depozici, kde koeficient tření je nejnižší pro nejvyšší tlak. U vzorku HSS_2 (20 Pa) byl naměřen nejlepší COF vůči oceli (0,033) a u vzorku HSS_1 byl naměřen koeficient tření „nejhorší“ (0,090), hodnota téměř stejná s HSS_4 (5 Pa) (0,089). I nejhorší koeficient tření naměřený na vrstvách vůči ocelové kuličce je řádově lepší nežli při testu samotného substrátu, kde COF u vzorku HSS je 0,89 a u vzorku 19552 je 0,65.

Vzorky oceli ČSN 19 552 předpokládaný trend nevykazovaly. Nejlepšího koeficientu tření dosáhl vzorek 19 552_2 (20 Pa) $\mu = 0,031$, „nejhorší“ pak 19 552_3 (15 Pa) $\mu = 0,080$.

Bylo vyhodnoceno opotřebení při testech se vzorky HSS z opotřebení ocelové kuličky. Již dříve bylo diskutováno, že opotřebení disků vlivem obtížné charakteristiky vydržené drážky nebylo vyhodnoceno. Z naměřených dat vyplývá vliv koeficientu tření na opotřebení. Stejný trend vykazovalo i opotřebení kuličky pro vzorky oceli 19552, tedy tvrdší vrstva více „obráběla“ testovací kuličku. Opotřebení ocelové kuličky při testech se vzorky HSS vykazuje trendové chování, kde vzorek s největší tvrdostí (HSS_4) opotřeboval kuličku nejvíce, pouze vzorek HSS_3 vykazuje dvounásobně opotřebení kuličky při porovnání s ostatními vzorky, což může implikovat chybu. Vzorek mohl mít lokálně špatnou adhezi, mohlo dojít k odloupení vrstvy a tedy i dalšímu abrazivnímu chování.

Opotřebení disků při testu kuliček z plexiskla nebylo možné vyhodnotit. K opotřebení disků nedošlo, vlivem tvrdosti vrstvy a měkké kuličky. Kulička se během testu opotřebovala – rozetřela po vrstvě, bez znatelného poškození vrstvy. Opotřebení kuličky bylo vyjádřeno úbytkem jejího objemu.

U vzorku HSS_4 bylo možné vyčíslit koeficient tření i pro kuličku z plexiskla. Hodnoty koeficientu tření pro ocel se příliš neliší, bez kapaliny dosahuje hodnoty $\mu = 0,089$ a s kapalinou $\mu = 0,10$. Pro test s plexisklem vedlo využití kapaliny ke snížení koeficientu tření cca na polovinu z $\mu = 0,135$ na $0,061$ (obdobné chování substrát – plexi). Z porovnání tribologického chování vyplývá, že využitím procesní kapaliny je test stabilizován, což je patrné z menšího opotřebení kuliček pro testy s kapalinou vlivem odvodu vydržených částic z třecích ploch. Částice zde působily aditivním abrazivním chováním.

Nejlepšími z vytvořených vrstev se ukázaly být DLC_2 (nízký koeficient tření) a DLC_4 (tvrdost), které mohou nalézt odlišné využití při zpracování kompozitů.

Závěr

Z testů vyplývá, že využitím tenkých vrstev pro nástroje docílíme zlepšení jejich vlastností, tedy hlavně zvýšení tvrdosti a snížení koeficientu tření, což vede k prodloužení životnosti nástroje a kvality zpracování výrobku. Cena procesu tvorby vrstev je vysoká. Tato cena ovšem při povlakování většího množství nástrojů klesá. Povlakované nástroje vydrží déle, tedy při zpracování (kompozitů) mohou snížit procesní náklady. Navržené vrstvy by mohly, vzhledem ke své tvrdosti, sloužit hlavně ke zpracování kompozitů s polymerní matricí. Prodloužení životnosti oproti nepovlakovaným nástrojům může být několikanásobné.

Ve své bakalářské práci jsem provedl rešerši v oblasti povrchových úprav nástrojů pro zpracování kompozitů. Navrhl vhodné plazmaticky vytvářené vrstvy a realizoval jejich depozici na zkušební vzorky. U nanesených vrstev byla následně zkoumána geometrie povrchu. Byly porovnány tři metody stanovení tloušťky vrstev. U těchto metod byla provedena i ekonomická kalkulace. Dále byla určena tvrdost vrstev. Bylo provedeno hodnocení tribologických vlastností, tedy koeficientu tření a opotřebení třecích dvojic. Z naměřených dat jsem diskutoval výsledky a vyvodil závěry.

V této oblasti by bylo vhodné navázat další prací, tedy vytvořit povlaky na připraveném slinutém karbidu, vytvořit a otestovat další typy vrstev.

Seznam použité literatury

- [1] DAĐOUREK, Karel. *Kompozitní materiály: definice a rozdělení* [online]. Technická univerzita v Liberci, 2008 [cit. 2015-01-02]. Dostupné z: http://www.kmt.tul.cz/edu/podklady_kmt_magistri/KM/Kompozity%20Dad/02defrozd.pdf
- [2] VNOUČEK, Milan. *Kompozitní materiály* [online]. 2005, 21.10.2009 [cit. 2015-01-02]. Dostupné z: http://www.ateam.zcu.cz/download/kompozity09_10.pdf.
- [3] Kompozitní materiály. In: ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ, Fakulta strojů - Ústav materiálového inženýrství. *Umi.fs.cvut.cz* [online]. [cit. 2015-01-02]. Dostupné z: http://umi.fs.cvut.cz/files/6_kompozitni-materialy.pdf.
- [4] BAČOVSKÝ, Marek. *POUŽITÍ KOMPOZITNÍCH MATERIÁLŮ V AUTOMOBILOVÉM PRŮMYSLU* [online]. Brno, 2012 [cit. 2015-01-02]. Dostupné z: http://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=52257. Bakalářská práce. VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ. Vedoucí práce PAVEL RAMÍK.
- [5] HUMÁR, Anton. *Materiály pro řezné nástroje*. Praha: MM publishing, 2008, 235 s. ISBN 978-80-254-2250-2.
- [6] ŽILÁK, Marek. *FRÉZY Z RYCHLOŘEZNÝCH OCELÍ S PVD POVLAKY A JEJICH VYUŽITÍ* [online]. Brno, 2012 [cit. 2015-01-01]. Dostupné z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=54252. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Aleš Jaroš.
- [7] Nástrojové materiály. ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ - FAKULTA STROJNÍ. <http://utopm.fsid.cvut.cz/> [online]. 2013 [cit. 2015-02-08]. Dostupné z: http://utopm.fsid.cvut.cz/podklady/ON/2013_1_Nastrojove_materialy.pdf.
- [8] KRŽÍŽ, Antonín. *Tenké vrstvy* [online]. Západočeská univerzita v Plzni [cit. 2014-12-03]. Dostupné z: http://www.ateam.zcu.cz/tenke_vrstvy_sma.pdf.
- [9] EKRT, Ondřej. *Technologie a vlastnosti tenkých vrstev, tenkovrstvé senzory* [online]. B.m.: VŠCHT v Praze [cit. 2014-12-03]. Dostupné z: http://fchi.vscht.cz/uploads/pedagogika/nano/predmety/senzory/05_TechnologieCVD_%20PV_D_PECVD_MOVPE_MBE.pdf.
- [10] KRŽÍŽ, Antonín a Daniel PAKULA. *Tenké vrstvy v aplikaci na řezné nástroje* [online]. [cit. 2014-12-3]. Dostupné z: http://integrita.zcu.cz/download/skola2/gliwice_prez.pdf.
- [11] HORÁK, Jakub. *BARIEROVÉ VRSTVY NA BÁZI POLYPARAXYLYLENU A JEJICH VLASTNOSTI* [online]. Brno, 2014 [cit. 2014-12-03]. Dostupné z: https://dspace.vutbr.cz/bitstream/handle/11012/31091/DP_Horak.pdf?sequence=1. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Radek Přikryl.
- [12] ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ - FAKULTA STROJNÍ. *Metody depozice povlaků - CVD*. <http://www.fs.cvut.cz/> [online]. [cit. 2015-12-26]. Dostupné z: http://fyzika.fs.cvut.cz/subjects/fzmt/lectures/FZMT_7.pdf
- [13] PLASMA-THERM: *PECVD* [online] [cit. 2015-12-04]. Dostupné z: <http://www.plasmatherm.com/pecvd.html>.

- [14] GÜNZEL, Martin. *Metody depozice tenkých vrstev pomocí nízkoteplotního plazmatu* [online]. České Budějovice, 2013 [cit. 2014-12-04]. Dostupné z: http://theses.cz/id/dywyo1/Diplomov_prce.pdf. Diplomová práce. Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích. Vedoucí práce Petr Bartoš.
- [15] DAĐOUŘEK, Karel, TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI a KATEDRA MATERIÁLU. *Vybrané technologie povrchových prav*. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2007. ISBN 9788073721688 8073721686.
- [16] *DirectVacuum.com – Magnetron sputtering technology* [online]. [cit. 2014-12-24]. Dostupné z: http://www.directvacuum.com/pdf/what_is_sputtering.pdf.
- [17] BERGMANN, Erich a David ROSELLO. Corrosion protection with «perfect» atomic layers. In: POLYSURFACES #06/2012 [online]. 2013 [cit. 2015-02-18]. Dostupné z: <http://www.polymedia.ch/OpArticles/view/57>.
- [18] Diamond-like carbon. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2015-05-03]. Dostupné z: http://en.wikipedia.org/wiki/Diamond-like_carbon.
- [19] CrN / CrCN – chrome nitride / chrome carbon-nitride. In: *Www.eifeler.com* [online]. 2014 [cit. 2015-05-03]. Dostupné z: <http://www.eifeler.com/portfolio-2/pvd-layer-systems/crn-crcn-chrome-nitride-chrome-carbon-nitride/>.
- [20] KRŽÍŽ, Antonín. *Hodnocení vlastností tenkých vrstev nitridu kovu* [online]. Západočeská univerzita v Plzni [cit. 2014-12-25] Dostupné z: http://www.ateam.zcu.cz/HODNOCENI_VLASTNOSTI_TENKYCH_VRSTEV_%20NITRIDU_KOVU.pdf.
- [21] ŠAFÁŘOVÁ, Klára. CENTRUM PRO VÝZKUM NANOMATERIÁLŮ. *Skenovací (rastrovací) elektronová mikroskopie* [online]. Olomouc, 2014 [cit. 2014-12-26]. Dostupné z: http://nanosystemy.upol.cz/upload/18/safarova_sem.pdf.
- [22] Scanning electron microscopy. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2015-01-03]. Dostupné z: http://en.wikipedia.org/wiki/Scanning_electron_microscope.
- [23] VODIČKOVÁ, Věra. *Elektronová mikroskopie I* [online]. Technická univerzita v Liberci [cit. 2014-12-26]. Dostupné z: https://nanoed.tul.cz/pluginfile.php/157/mod_resource/content/3/MNI_2_elmi%20I.pdf.
- [24] ATTEBERRY, Jonathan. The Key Components of a Scanning Electron Microscope. In: *Www.howstuffworks.com* [online]. 2009 [cit. 2015-04-12]. Dostupné z: <http://science.howstuffworks.com/scanning-electron-microscope2.htm>.
- [25] VODIČKOVÁ, Věra. *Zkoušení mechanických vlastností – zkoušky tvrdosti* [online]. Technická univerzita v Liberci [cit. 2014-12-26]. Dostupné z: https://nanoed.tul.cz/pluginfile.php/3448/mod_resource/content/1/MN1_Mechanick%C3%A9%20vlastnosti-tvrdost.pdf.

- [26] Mikroskopie atomárních sil. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2015-04-12]. Dostupné z: http://cs.wikipedia.org/wiki/Mikroskopie_atom%C3%A1rn%C3%ADch_sil.
- [27] KUSÁK, Ivo. AFM mikroskop. In: *Www.fce.vutbr.cz* [online]. Ústav fyziky, fakulta stavební VUT Brno [cit. 2015-04-12]. Dostupné z: http://fyzika.fce.vutbr.cz/file/kusak/AFM_mikroskopie.pdf.
- [28] BŘEŇ, David a Petr KULHÁNEK. Pikoškály aneb jak uvidět atom. *Www.aldebaran.cz* [online]. 2004 [cit. 2015-04-12]. Dostupné z: http://aldebaran.cz/bulletin/2004_27_pic.html.
- [29] SOSNOVÁ, Martina a Antonín KŘÍŽ. HODNOCENÍ VRYPOVÉ ZKOUŠKY SVĚTELNOU A ŘÁDKOVACÍ ELEKTRONOVOU MIKROSKOPIÍ. In: *Www.ateam.zcu.cz* [online]. 2006 [cit. 2015-05-03]. Dostupné z: http://www.ateam.zcu.cz/sosnova_metal06.pdf.
- [30] HAFNER, Bob. Energy Dispersive Spectroscopy on the SEM: A Primer. In: *Www.charfac.umn.edu* [online]. [cit. 2015-05-03]. Dostupné z: http://www.charfac.umn.edu/instruments/eds_on_sem_primer.pdf.
- [31] BUREŠ, Jiří. Zkouška tvrdosti dle Vickerse. *Www.converter.cz* [online]. 2002 [cit. 2015-04-17]. Dostupné z: <http://www.converter.cz/jednotky/tvrdost-vickers.htm>.
- [32] MATHERS, Gene. Hardness Testing Part 1. In: *Www.twi-global.com* [online]. 2015 [cit. 2015-02-18]. Dostupné z: <http://www.twi-global.com/technical-knowledge/job-knowledge/hardness-testing-part-1-074/>.
- [33] BUREŠ, Jiří. Zkouška tvrdosti podle Rockwella. *ConVERTER* [online]. 2002 [cit. 2014-12-26]. Dostupné z: <http://www.converter.cz/jednotky/tvrdost-rockwell.htm>.
- [34] FISCHER-CRIPPS, Anthony C. *Nanoindentation*. New York: Springer, c2011, xxii, 279 p, Chapter 2. ISBN 978-144-1998-712.
- [35] PVD Coatings. *Scratch tester* [online]. 2005 [cit. 2014-12-27]. Dostupné z: <http://www.pvd-coatings.co.uk/pvd-coating-technology/testing-equipment/scratch-tester>.
- [36] STEINMANN, P.A., Y. TARDY a H.E. HINTERMANN. Adhesion testing by the scratch test method: The influence of intrinsic and extrinsic parameters on the critical load. *Thin Solid Films* [online]. 1987, vol. 154, 1-2, s. 333-349 [cit. 2014-12-27]. DOI: 10.1016/0040-6090(87)90377-4. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0040609087903774>
- [37] FOŘT, Tomáš. *CHARAKTERIZACE NANOSTRUKTUR DEPONOVANÝCH PVD A CVD TECHNOLOGIEMI* [online]. Brno, 2009 [cit. 2014-12-27]. Dostupné z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=20276. Disertační práce - zkrácená verze. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Jaroslav Sobota.
- [38] NOVOTNÝ, Tomáš. *Studium mechanických vlastností tenkých vrstev* [online]. Brno, 2012 [cit. 2014-12-27]. Dostupné z: http://is.muni.cz/th/211366/prif_m/Novotny_Diplomova_prace.pdf. Diplomová práce. Masarykova univerzita v Brně. Vedoucí práce Vilma Buršíková.

- [39] HÁJEK, Jiří a Antonín KRÍŽ. *TRIBOLOGICKÁ ANALÝZA „PIN-on-DISC“*. Hradec nad Moravicí: Metal, 2005. Dostupné z:
http://www.metal2014.com/files/proceedings/metal_05/papers/70.pdf
- [40] ČSN EN 1071-13. *Speciální technická keramika - Metody zkoušení keramických povlaků: Část 13: Stanovení stupně opotřebení metodou dřík na disku*. 2010. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví.
- [41] MAX SP MO5S/W.Nr.1.3343/HS6-5-2C. *Www.poldi.cz* [online]. [cit. 2015-05-06]. Dostupné z: http://www.poldi.cz/web-galerie-soubory/Produkty%20a%20slu%C5%BEby/materi%C3%A1lov%C3%A9%20listy/maxspmo5s_cze.pdf.
- [42] 19 552.3. 2007. *Www.lentus-ocel.cz* [online]. [cit. 2015-05-06]. Dostupné z: <http://www.lentus-ocel.cz/tridy-oceli/n-19-5523.htm>.
- [43] OCEL NÁSTROJOVÁ PRO PRÁCE ZA TEPLA W. NR. 1.2343ESU. 2010. *Www.jkz.cz* [online]. [cit. 2015-05-11]. Dostupné z: <http://jkz.cz/node/33>
- [44] EN 1071-3. *Advanced technical ceramics - Methods of test for ceramic coatings: Part 3: Determination of adhesion and other mechanical failure modes by scratch test*. Brussels: CEN, 2005.